

SUOMEN PINTAVESIEN LYIJYN JA NIKKELIN TAUSTAPITOISUUDET JA NIIDEN BIOSAATAVUUS

Virve Kohijoki
Pro gradu-tutkielma
Helsingin yliopisto
Geotieteiden ja maantieteen
laitos
Geologian osasto
08/2013

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

[illegible]

HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty/Section		Laitos – Institution – Department	
Tekijä – Författare – Author			
Työn nimi – Arbetets titel – Title			
Oppiaine – Läroämne – Subject			
Työn laji – Arbetets art – Level		Aika – Datum – Month and year	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto	4
2. Bioottiset ligandimallit	8
2.1. BLM-mallien historia	8
2.2. Nykyiset BLM-mallit	9
3. Aineistot ja menetelmät	11
3.1 Aineistot	12
3.2 Tutkimusmenetelmät	14
3.2.1 Biotic Ligand Model, versio 2.2.3	15
3.2.2 Mineql +, versio 4.6	16
3.2.3 Visual MINTEQ, versio 3.0	17
4. Tulokset ja niiden tulkinta	18
4.1 Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuudet Suomen pintavesissä	19
4.1.1 Geologisten tekijöiden vaikutus	31
4.2 Lyijyn ja nikkelin biosaattavuus Suomen pintavesissä	34
4.2.1 Lyijy	34
4.2.2 Nikkeli	41
5. Päätelmät	45
6. Kiitokset	48
7. Kirjallisuusluettelo	48

1. JOHDANTO

Vesipuitedirektiivi (2000/60/EY) edellyttää EU:n jäsenmailta, että niiden sisä- ja rannikovedet saavuttavat ”hyvän” vedenlaadun vuoteen 2015 mennessä. Tavoitteena on vähittäin tai kerralla lopettaa vesiympäristölle vaarallisten aineiden päästöt sekä vähentää vaihteittain haitallisten aineiden päästöjä ja huuhtoutumia pintavesiin. Vesien ”hyvää” tasoa tullaan mittaamaan erilaisilla menetelmillä, esimerkiksi ympäristönlautunormeilla (EQS), joita on asetettu tietyille prioriteettiaineille. Vesipuitedirektiiviä varten käytettävien ympäristönlautunormien määrittämistä on kehittänyt Lepper (2005). Ympäristönlautunormit perustuvat laboratorioissa tehtyihin mittauksiin EC 50-arvoista (effective concentration, konsentraatio, jossa aineen vaikutukset näkyvät puolessa tutkituista eliöistä). Lautunormin arvo saadaan määritettyä, kun lasketaan yhteen ekotoksisuustestituloksista määritetty MPA-arvo (maximum permissible addition) ja aineen luontainen taustapitoisuus (Verta et al. 2010). Aineet luokitellaan eri luokkiin niiden saastuttavuuden ja vaarallisuuden perusteella. Metalleista mm. nikkeli, lyijy, kadmium ja elohopea on luokiteltu kaikkein haitallisimmiksi aineiksi.

Vesipuitedirektiivin liittyvän prioriteettiainedirektiivin (2008/105/EY) pohjalta on annettu kansallinen asetus, jossa on määritelty EQS raja-arvot 33:lle prioriteettiaineelle ja aineryhmälle. Nykyisen asetuksen mukaan Suomen sisävesien EQS raja-arvot ovat lyijylle $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ja nikkelille $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Näihin arvoihin voi Verta et al. (2010) selvityksen mukaan lisätä nikkelille kaikissa vesistöissä $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ja lyijylle vesistöistä riippuen $0,1\text{--}0,7 \mu\text{g L}^{-1}$, jotka kuvaavat metallien luontaisia taustapitoisuuksia. Lyijyn ja nikkelin kohdalla nykyisiä EQS raja-arvoja ollaan tiukentamassa. Lyijyn tapauksessa on esitetty, että uudet vuosikeskiarvojen raja-arvot olisivat sisämaan pintavesissä $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muissa pintavesissä $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Lyijyn sallittu enimmäispitoisuus olisi $14 \mu\text{g L}^{-1}$. Nikkelille vastaavat uudet ehdotetut vuosikeskiarvojen raja-arvot olisivat sisämaan pintavesille $4 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muissa sisävesissä $8,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Nikkelin sallittu enimmäispitoisuus olisi $34 \mu\text{g L}^{-1}$. Molempien metallien ehdotetut sisämaan pintavesien pitoisuuksien raja-arvot kuvaavat eliöihin kertyneitä pitoisuuksia eli biosaattavia pitoisuuksia. Ehdotetut uudet EQS raja-arvot ovat peräisin Karvosen (2012) komission esityksestä laaditusta E-kirjeestä.

Tässä Pro gradu tutkimuksessa on otettu tarkastelun alle lyijyn ja nikkelin taustapitoisuudet Suomen pintavesissä. Samalla pohditaan nykyisten EQS raja-arvojen ja mahdollisten uusien tiukennettujen EQS raja-arvojen soveltuvuutta Suomen olosuhteisiin perustuen vesipuitedirektiivin luokitteluun ja vaatimuksiin. Koska uudet ehdotetut lyijyn ja nikkelin EQS raja-arvot perustuvat biosaataviin pitoisuuksiin, niin tutkimuksessa selvitetään vesistöissä olevien metallien haitallisuutta biosaatavuuden avulla. Suomen pintavesien lyijy- ja nikkelipitoisuuksien biosaatavuutta arvioidaan bioottisten ligandimallien (BLM) avulla. Mallien kehityksen pohjana ovat tutkijoiden havainnot siitä, että pelkät metallien kokonais-konsentraatiot tai lienneet pitoisuudet vedessä eivät suoraan vastaa metallien biosaatavuutta tai myrkyllisyyttä. Vesien laatuvaatimusten raja-arvot ja riskinarvionti tulisi perustua mieluummin mallien ja altistuskokeiden tulosten todellisiin biosaatavuuksiin kuin pelkkiin metallien pitoisuuksiin vesistöissä (Janssen et al. 2003). BLM-mallit perustuvat vedessä lienneena olevien aineiden pitoisuuksiin ja mallit ottavat huomioon näiden aineiden välillä tapahtuvat kemialliset ja biologiset prosessit. BLM-mallit antavat tietoa metallipitoisuuksien myrkyllisyydestä vedessä. BLM-mallinnusohjelmilla pystytään arvioimaan, millä tavoin vedessä olevat metallit sitoutuvat muiden aineiden kanssa, eli mitä spesiaatioita metalleilla vedessä on. Spesiaatioiden ja niiden määrien perusteella saadaan kuva todellisesti biologiseen luontoon vaikuttavasta metallipitoisuudesta ja sen myrkyllisestä vaikutuksesta (Peters et al. 2009). BLM-malleja ovat kehittäneet mm. Playle (1998), DiToro et al. (2001) ja Janssen et al. (2003). Erityisesti lyijyn biosaatavuutta ovat tutkineet mm. Macdonald et al. (2002) ja Grosell et al. (2006). Nikkelin biosaatavuutta ovat tutkineet mm. Keithly et al. (2004), Deleebeeck et al. (2007 a) ja Deleebeeck et al. (2008).

Lyijyn ja nikkelin, ja myös muiden metallien, biosaatavuudesta Suomen olosuhteissa tarvitaan lisää tietoa (Nikkarinen et al. 2008). EU:n vesipuitedirektiivissä todetaan, että arvioitaessa vesien metallipitoisuuksia suhteessa ympäristönlautunormeihin voidaan ottaa huomioon luontaiset taustapitoisuudet ja biosaatavuustekijät. Uudessa ehdotuksessa EQS raja-arvot olisivat kokonaisuudessaan metallien biosaatavia pitoisuuksia. Koska tämän Pro gradu tutkimuksen lähtökohtana on pohtia vesipuitedirektiivien EQS raja-arvojen sopivuutta Suomen olosuhteisiin, niin lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien selvittämisen lisäksi arvioidaan kyseisten metallien biosaatavuutta Suomen pintavesissä.

Biosaatavuuden arvioiminen on tärkeää, koska vain elolliselle luonnolle käyttökelpoisella metallipitoisuudella voi olla haitallisia vaikutuksia eliöihin. Biosaatavuus on määritelty monella eri tavalla, jotka liittyvät toisiinsa. Biosaatavuus voidaan määritellä vapaiden metalli-ionien määränä liuoksessa, elollisen luonnon käytettävissä olevana määränä tai mahdollisesti haitallisia vaikutuksia aiheuttavana määränä (Plette et al. 1999). Metallien biosaatavuus vesiekosysteemeissä ja sen arvionti ovat monimutkaisia. Tämä johtuu siitä, että metallien biosaatavuuteen vaikuttavat monet eri tekijät. Lähtökohtaisesti metallien biosaatavuus riippuu niiden spesiaatiosta, eli kemiallisista muodoista, joissa metallit ovat vedessä. Kemiallisiin muotoihin kuuluvat veden metallipitoisuudet, jotka ovat todellisuudessa elollisen luonnon käytettävässä muodossa vapaina metalli-ioneina, sitoutuneena muihin orgaanisiin ja epäorgaanisiin aineisiin tai orgaanisiin metalliyhdisteisiin (Janssen et al. 2003). Eri spesiaatioilla on erilaiset vaikutukset riippuen siitä, millaisia niiden kulkeutumistavat ja –nopeudet ovat eliössä (Van Leeuwen 1999) ja minkä kokoinen eliö on kyseessä (Pinheiro ja Van Leeuwen 2001). Metallien spesiaatioihin vaikuttavat veden kemialliset ominaisuudet, joista tärkeimpiä ovat pH, DOC:n (liuenneen orgaanisen aineksen) määrä sekä metallien kanssa sitoutumispaikoista kamppailevien ionien määrä.

Tässä tutkimuksessa arvioidaan Suomen pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksien biosaatavuutta BLM-mallien avulla. BLM-mallit on valittu, koska niiden on havaittu olevan hyödyllisiä välineitä arvioitaessa vesien kemiallisten ominaisuuksien vaikutusta metallien spesiaatioihin ja biosaatavuuteen vesiekosysteemeissä. BLM-mallien soveltuvuutta metallien myrkyllisten vaikutusten arviointiin on testattu useille metalleille: lyijylle (Macdonald et al. 2002, Grosell et al. 2006), nikkelille (Van Laer et al. 2006, Deleebeeck et al. 2007 b, Deleebeeck et al. 2008 ja Kozlova et al. 2009), kuparille (Di Toro et al. 2001, Santore et al. 2001, de Schamphelaere ja Janssen 2002 ja de Schamphelaere ja Janssen 2004 a), sinkille (Heijerick et al. 2002, Santore et al. 2002 ja de Schamphelaere ja Janssen 2004 b), hopealle (McGeer et al. 2000 ja Bielmyer et al. 2007) ja kadmiumille (Niyogi et al. 2008 ja Clifford ja McGeer 2010).

Ruotsissa pintavesien metallipitoisuuksien biosaatavuutta ja BLM-mallien toimivuutta ovat testanneet Palm Cousins et al. (2009). Heidän tutkimuskohteenaan olivat kupari, sinkki, kadmiun, nikkeli ja kromi. Näistä metalleista BLM-malleja testattiin kuparille ja

sinkille, minkä lisäksi arvioitiin myös nikkelin biosaatavuutta. Tutkimuskohteina oli 11 vesistöä, jotka edustivat mahdollisimman monipuolisesti Ruotsin erilaisia vesistöjä. Palm Cousins et al. (2009) tutkimuksen tärkeimpiä tuloksia olivat se, että Ruotsin pintavesien kemialliset ominaisuudet sopivat suurimmalta osin BLM-mallien pitoisuusvaatimuksiin ja BLM-malleja voidaan hyödyntää metallien biosaatavuuden arvioinnissa. Tutkijoiden mielestä malleja pitäisi myös käyttää metallien riskinarvioinneissa ja niiden kehitystyötä tulee pitää yllä. Tämän lisäksi korostettiin liuenneen orgaanisen aineksen (DOC) ottamista mukaan rutiininäytteenottoon ja metallinäytteiden suodattamista ennen analysointia.

Tässä Pro gradu tutkimuksessa käytetään hyväksi jo olemassa olevaa analyysiaineistoa Suomen pintavesistä. Aineistot ovat peräisin Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) suuralueellisesta purovesikartoituksesta sekä ympäristötiedon hallintajärjestelmä Hertasta. Koko Suomen kattavasti kummastakin aineistosta kerätään tiedot pintavesien lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksista. Metallien biosaatavuuden arviointiin käytetään Hertasta kerättyjen kohteiden tietoja, joissa on analysoitu BLM-mallien tarvitsemat parametrit. Niitä ovat veden lyijy- ja nikkelpitoisuudet, pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , DOC (TOC), Cl^- , K^+ ja alkaliniteetti. Biosaatavuuden arviointiin soveltuvat tulokset analysoidaan lyijyn osalta Biotic Ligand Model versiolla 2.2.3 ja Mineql + versiolla 4.6 sekä nikkelin osalta Mineql + versiolla 4.6 ja VisualMINTEQ versiolla 3.0. Tulokseksi saadaan pintavesien metallipitoisuuksien vapaiden metalli-ionien määrät ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden metalli-ionien määrät. Lyijyn kohdalla pystytään myös arvioimaan millaiset pitoisuudet Suomen pintavesien olosuhteissa ovat myrkyllisiä. Nämä arviot tehdään Biotic Ligand Model:lla mallinetuista lyijyn LC 50-arvoista (lethal concentration, konsentraatio, jossa puolet tukittavista eliöistä kuolee).

Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää mahdollisimman laajan aineiston perusteella Suomen pintavesien lyijyn ja nikkelin taustapitoisuudet sekä niiden alueelliset vaihtelut. Metallien pitoisuusvaihteluilla etsitään syitä kallio- ja maaperän geologiasta. Biosaatavuuden arvioinnissa tutkitaan BLM-mallien soveltuvuutta Suomen pintavesien kemiallisissa olosuhteissa. Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien ja biosaatavuuden tutkimusten pohjana on selvittää näiden tekijöiden merkitystä ja vaikutusta EU:n

vesipuitedirektiivin nykyisten ja uusien ehdotettujen EQS raja-arvojen soveltuvuuteen Suomen olosuhteissa.

2. BIOOTTISET LIGANDIMALLIT

2.1. BLM-mallien historia

BLM-mallien kehitykseen on viime vuosina vaikuttanut merkittävästi se, että niistä on apua kehitettäessä veden laatustandardeja (WQC) sekä se, että mallien avulla voidaan arvioida metallien riskejä paikallisesti vesiekosysteemeissä (Paquin et al. 2002). Nykyisten mallien pohjana on useita vuosikymmeniä jatkunut tutkimustyö, jota esittelen tässä kappaleessa vesien metallipitoisuuksien osalta. Lähtökohtana metallien myrkyllisten vaikutusten arviontiin vesiekosysteemeissä on veden metallipitoisuuksien tunteminen. Viimeisen kuudenkymmenen vuoden aikana määrittymenetelmät ovat kehittyneet sille tasolle, että metallipitoisuuksia pystytään rutiinimittauksissa määrittämään $\mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuuksissa, joissa ne yleensä luonnonvesissä ovat. Kun veden metallipitoisuuksia pystyttiin määrittämään tarkasti, tutkijat havaitsivat nopeasti, että metallien pitoisuudet eivät suoraan vastanneet niiden haitallisia vaikutuksia. Sitä lähtien tälle havainnolle on kehitetty selityksiä. Käsitys veden metallipitoisuuden ja kemiallisten ominaisuuksien merkityksestä metallien haitallisiin vaikutuksiin on kehittynyt asteittain 1970-luvulta lähtien. Tärkein 1970-luvulla tehtyjen tutkimusten tuloksista oli se, että havaittiin vapaiden metalli-ioneiden vaikuttavan metallien biosaatavuuteen ja myrkyllisyyteen elolliselle luonnolle. Zitko et al. (1973) tutkivat orgaanisen aineksen vaikutusta kuparin myrkyllisyyteen kaloille ja Zitko (1976) veden kovuuden vaikutusta metallien sitoutumiseen eliössä. 1980-luvulla tutkijat havaitsivat happamuuden vaikutuksen metallien spesiaatioihin vedessä, mutta myös sen että happamuuden aiheuttavat vetyionit kilpailevat sitoutumispaikoista tapahtumapaikalla (Cambell ja Stokes 1985). Lähes kaikissa myöhemmissä metallien biosaatavuustutkimuksissa on otettu huomioon veden ominaisuudet ja tuoreimpia pH:n,

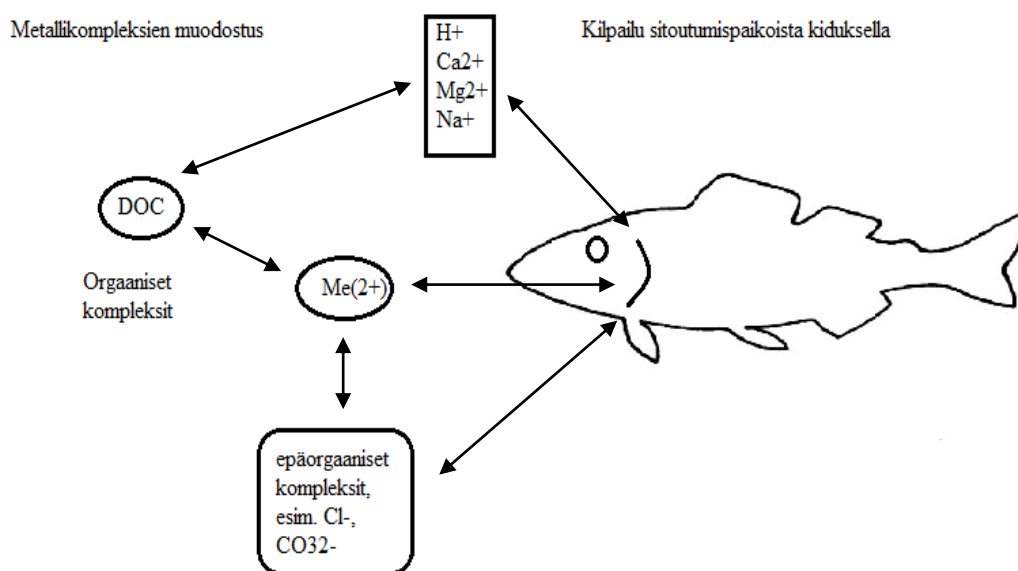
DOC:in ja kilpailevien ionien vaikutukseen perehtyneitä tutkimuksia ovat mm. Heijerick et al. (2003), de Schamphelaere ja Janssen (2004 a) ja Grosell et al. (2006).

Vapaiden metalli-ionien myrkylliseen vaikutukseen pohjautuen kehitettiin vapaiden ionien aktiivisuus malli (FIAM) (Morel 1983). FIAM-malli esittää, miten metallien vaikutuksia voidaan selittää metallien spesiaatioilla ja niiden käyttäytymisellä eliössä. Samoihin aikoihin FIAM-mallin kanssa Pagenkopf (1983) esitteli kiduksen pinnalla tapahtuvien vuorovaikutusten mallin (GSIM), joka arvioi metallien myrkyllistä vaikutusta kaloille. GSIM-malissa otetaan huomioon veden kovuuden ja pH:n vaikutus metallien myrkyllisyyteen. Näitä malleja ei itsessään hyväksytty WQC:den arviointiin, mutta malleilla on ollut suuri vaikutus kehitettäessä nykyisiä BLM-malleja. Nykyiset BLM-mallit perustuvat aikaisempien GSIM- ja FIAM-mallien periaatteiden yhdistämiseen.

2.2. Nykyiset BLM-mallit

BLM-mallit ovat kemiallisia tasapainomalleja. Ne kuvaavat metallien akuuttia myrkyllisyyttä vesiekosysteemeissä ja perustuvat siihen, että lajit alkavat kuolla kun veden metallipitoisuus saavuttaa tietyn kriittisen tason (Di Toro et al. 2001). BLM-mallit ovat hyödyllisiä metallien biosaataavuuden arvioinnissa, koska mallit ottavat huomioon veden kemialliset ominaisuudet sekä lajien herkkyyden metalleille altistumiseen. BLM-malleissa metallien myrkyllinen vaikutus tapahtuu tietyssä paikassa (the site of action), biotisella ligandilla. Tapahtumapaikka on esimerkiksi kalojen tapauksessa kiduksissa sijaitsevat proteiinit, jotka säännöstelevät veren kemiallista koostumusta (McDonald et al. 1989). Vedessä olevat metalli-ionit ovat vuorovaikutuksessa kidusten kanssa. Kiduksiin sitoutuvien metalli-ionien määrään vaikuttavat kilpailu sitoutumispaikoista sekä metalli-ionien kompleksien muodostus muiden vedessä olevien aineiden kanssa. Metallien kompleksoitumisen tunteminen on tärkeää, koska se lieventää metallien haitallisia vaikutuksia eliöille. BLM-malleja käytetään ennustamaan, missä määrin metallit sitoutuvat tapahtumapaikalla (kiduksissa) ja mitkä pitoisuudet ovat myrkyllisiä eliöille.

Sitoutuminen tapahtumapaikalla vaikuttaa metallien akuuttiin myrkyllisyyteen. Bioottisella ligandilla sitoutuneiden metallien määrä on riippuvainen siitä, miten metallit muodostavat komplekseja muiden vedessä olevien ligandien kanssa. BLM-malleissa oletetaan, että metallipitoisuuden lisäksi veden muut kemialliset ominaisuudet vaikuttavat tapahtumapaikalla sitoutuvaan metallien määrään. Vuorovaikutus-suhteita on kuvattu Kuvassa 1. Metallien biosaatavuuteen vaikuttavia veden kemiallisia ominaisuuksia ovat pH, alkaliniteetti, DOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , ja K^+ (mm. Di Toro et al. 2001 ja Santore et al. 2001) Nämä aineet voivat vähentää vedessä olevien vapaiden metalli-ioneiden määrää muodostamalla komplekseja metallien kanssa, tai ne voivat kilpailla metallien kanssa sitoutumispaikoista tapahtumapaikalla. Kompleksien muodostus ja kilpailu rajoittavat metallien haitallista vaikutusta elolliselle luonnolle. Veden kemiallisten ominaisuuksien vaikutusta metallien biosaatavuuteen ei käsitellä tässä yhteydessä tarkemmin. Eri komponenttien vaikutusta on esitelty mm. Paquin et al. (2002) kirjoittamassa BLM-mallien historiasta kertovassa julkaisussa. BLM-mallien kompleksien muodostumisen kemiallisia laskukaavoja on esitelty Di Toro et al. (2001) julkaisussa.



Kuva 1. Kuvassa on esitetty veden kemiallisen koostumuksen vaikutus metallien biosaatavuuteen tärkeimpien komponenttien kohdalta. (Lähde: Di Toro et al. 2001)

BLM-mallien käytön pohjana ovat laboratoriossa tehtävät eliöiden altistuskokeet eli toksisuustestit. Testeissä tietyt eliöt, joiden on todettu olevan herkkiä metallien haitallisille vaikutuksille, esimerkiksi kirjolohen poikaset tai vesikirput, altistetaan korkeille metallipitoisuuksille. Testeissä seurataan, miten metallit sitoutuvat ja kerääntyvät eliöiden tapahtumapaikoille kiduksiin ja minkälainen vaikutus tällä on eliöihin. Altistuskokeissa voidaan myös testata, mikä merkitys veden kemiallisella koostumuksella on metallien haitallisiin vaikutuksiin. Yleisimmin testataan liuenneen orgaanisen aineksen, veden happamuuden ja veden kovuuden vaikutusta metallien sitoutumiseen ja sitä myötä haitallisiin vaikutuksiin eliöissä. BLM-malleilla tehtävien määrittelylaskujen pohjana on oletus, että metalli-ionien sitoutuminen biotisella ligandilla on tasapainoinen reaktio. Tämä oletus mahdollistaa sen, että tasapainovakioita voidaan hyödyntää, kun mallin avulla arvioidaan metallien spesiaatioita vedessä. Tarvittavat tasapainovakiot voidaan laskea toksisuustestien tulosten perusteella.

3. AINEISTOT JA MENETELMÄT

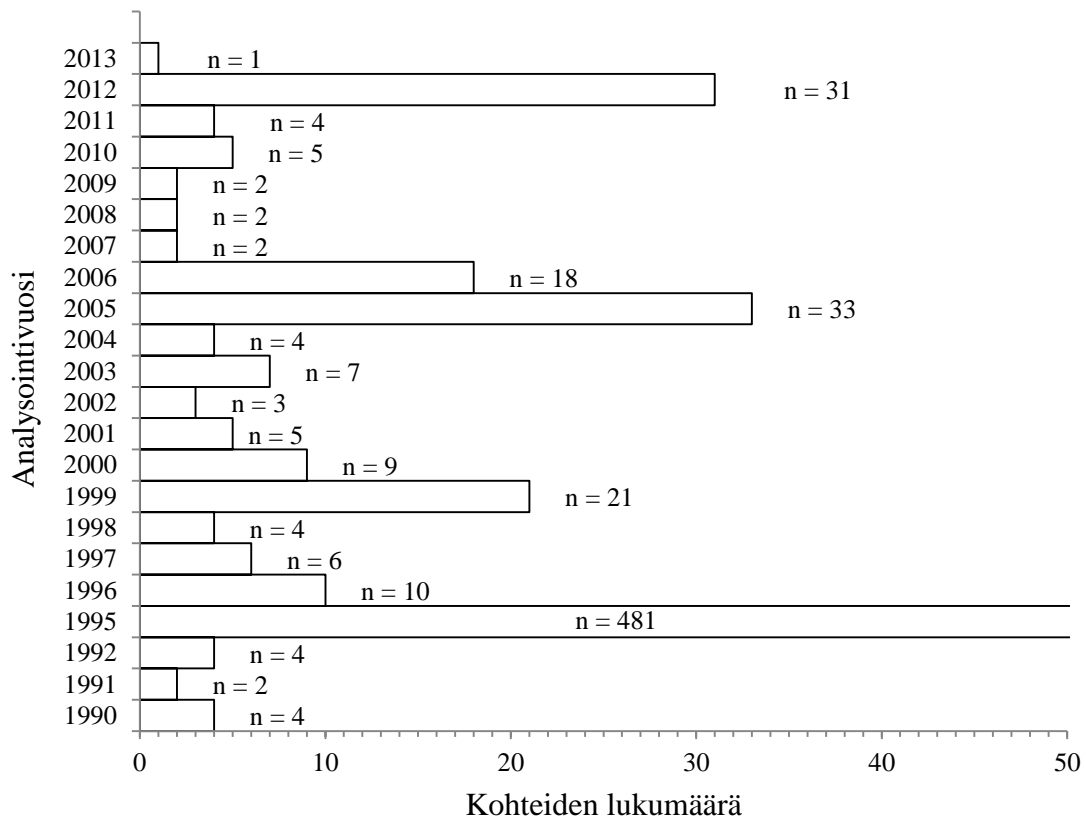
Tutkimuksen lähtökohtana on, että Suomen pintavesien lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksia ja niiden biosaatavuutta tarkastellaan jo olemassa olevan tutkimusaineiston perusteella. Aineistot ovat peräisin Hertta-tietokannasta ja Geologian tutkimuskeskuksen Atlas-aineistoista. Samalla arvioidaan olemassa olevien tietojen käyttökelpoisuutta pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksien biosaatavuuden tarkastelussa ja esitetään parannusehdotuksia mitattaville suureille. Lisäksi tarkastellaan alueellisesti, missä pitäisi toteuttaa enemmän näytteenottoa, jotta saadaan kattavampi kuva lyijy- ja nikkelpitoisuuksista koko Suomen alueelta erilaisista vesistöistä. Menetelminä käytetään tilastollisia menetelmiä ja BLM-mallinnusohjelmia.

3.1. Aineistot

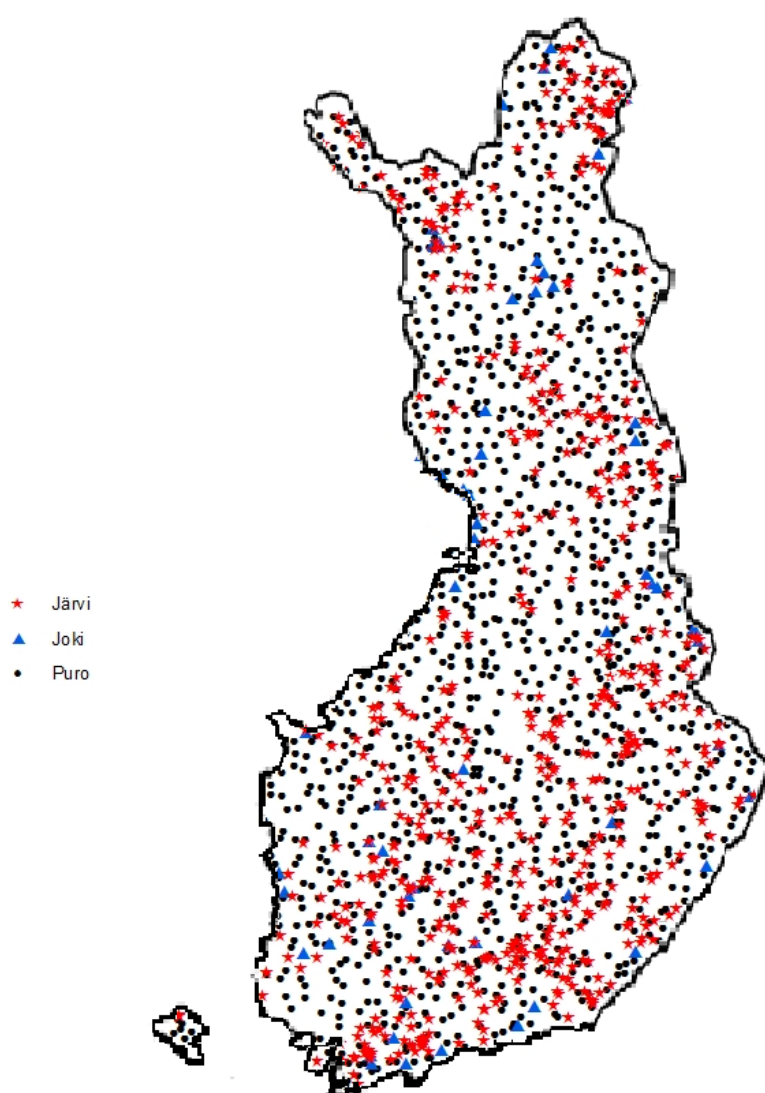
Tutkimuksen aineistona käytettiin Suomen pintavesistä kerättyä tietoa, joka on arkistoituna ja vapaasti saatavilla ympäristötiedon hallintajärjestelmä Hertassa. Lyijy- ja nikkelipitoisuuksien osalta haluttiin tarkastella luontaista taustapitoisuutta, joten Hertan aineistoista valittiin vain ne, joissa katsottiin olevan mahdollisimman vähän ihmistoiminnan vaikutusta metallipitoisuuksiin. Tämän lisäksi valintakriteerinä olivat pintavesistä analysoidut suureet. Tutkimukseen valituissa analyysituloksissa oli oltava kaikki suureet, joita tarvitaan metallien biosaatavuuden arvioinnissa. Näitä suureita olivat lyijy- ja nikkelipitoisuudet, pH, alkaliniteetti, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , TOC (DOC-arvoa korvaava), Cl^- , SO_4^{2-} ja K^+ . Niistä pintavesistä, jotka kuvastivat luontaista taustapitoisuutta, mutta joista ei ollut analysoitu kaikkia tarvittavia suureita kirjattiin ylös lyijy- ja nikkelipitoisuudet, joita hyödynnettiin metallien taustapitoisuuden selvittämisessä. Hertan tietojen lisäksi tutkimuksen aineistona käytettiin geologian tutkimuskeskuksen (GTK) suuralueellisen purovesikartoituksen analyysituloksia. Analyysitulokset on julkaistu Lahermon et al. (1996) Suomen geokemian atlaksen kolmannessa osassa: Ympäristögeokemia - purovedet ja –sedimentit. Tutkimuksen vesinäytteet kerättiin mahdollisimman tasaisin välein koko maan kattavasti puroista, joiden valuma-alue oli keskimäärin 30 km^2 (Lahermo et al. 1996). GTK:n kartoituksen analyysitulokset ladattiin paikkatietopalvelu Paitulista ja niitä tarkasteltiin paikkatieto-ohjelma ArcMap 10.1:llä. Purovesistä ei ollut analysoitu hiilipitoisuutta missään muodossa, joten niiden tietoja ei voitu hyödyntää biosaatavuuden arvioinnissa. Purovesien analyysituloksista kirjattiin ylös lyijy- ja nikkelipitoisuudet metallien taustapitoisuuden selvittämistä varten.

Hertan tiedot kerättiin tammi – maaliskuun aikana 2013 ja GTK:n purovesikartoituksen analyysituloksia tarkasteltiin maaliskuussa 2013. Kaikkiaan tutkimusta varten kerättiin analyysituloksia 1812 kohteesta. Kuvassa 3 on esitetty, miten kohteet ovat jakautuneet paikallisesti ja eri vesistöjen välillä. Hertan analyysituloksista 590 kappaletta oli järvistä, 1 kappale oli lammesta, 63 kappaletta oli joista ja 4 kappaletta oli puroista. Biosaatavuuden arviointiin sopivia Hertan tietoja löydettiin 588 kappaletta. Tämän lisäksi Hertasta kirjattiin ylös 70 kappaletta lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien

arvioinnissa hyödynnettäviä metallien pitoisuustietoja. Hertasta kerätyissä analyysituloksissa vesien lyijy- ja nikkelipitoisuudet on analysoitu suodattamattomista näytteistä kokonaispitoisuuksina PLM (induktiivinen plasma, massaspektrometri)-menetelmällä ja muutamassa kohteessa AAG (atomiabsorptiospektrometria, grafiittiuuni)-menetelmällä. Hertan tietojen ajallinen jakautuminen on esitetty Kuvassa 2. Tilastollista käsittelyä varten alle määritysrajan olleissa Hertasta kerätyistä analyysituloksissa aineiden pitoisuuksiksi asetettiin puolet määritysrajasta. GTK:n purovesikartoituksen aineistossa lyijy- ja nikkelipitoisuudet oli analysoitu 1154 kohteesta ja nämä kaikki hyödynnettiin metallien taustapitoisuuksien arvioinnissa. Kaikki analyysit oli tehty purovesistä vuonna 1990. Purovesien lyijy- ja nikkelipitoisuudet analysoitiin suodatetuista (0.45 µm) näytteistä ICP-MS (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria)-menetelmällä.



Kuva 2. Hertasta kerättyjen tietojen ajallinen jakautuminen.



Kuva 3. Tutkimuksessa käytetyt analyysi-kohteet ja niiden jakautuminen eri vesistöjen välille.

3.2. Tutkimusmenetelmät

Kaikista kerätyistä lyijy- ja nikkelipitoisuuksista laskettiin Suomen pintavesien luontaiset taustapitoisuudet keskiarvoina ja mediaaneina. Tilastollisin menetelmin etsittiin mahdollisia yhteyksiä veden metallipitoisuuksien ja biosaatavien metallipitoisuuksien välillä. Lisäksi etsittiin ja pohdittiin biosaatavuuteen vaikuttavien aineiden yhteyttä biosaatavaan metallipitoisuuteen ja LC 50-arvoihin. Lyijyn ja nikkelin pitoisuuserot Suomen pintavesissä esitettiin pitoisuuskarttoina ja pitoisuuksien

vaihteluita verrattiin Suomen kallio- ja maaperäkarttoihin sekä nikkelin osalta malmipotentialikarttaan. Pintavesien metallipitoisuuksien spesiaatioita ja biosaatavuutta arvioitiin kolmella eri ohjelmalla: Lyijyn osalta Biotic Ligand Model versiolla 2.2.3 ja Mineql+ versiolla 4.6 sekä nikkelin osalta Mineql+ versiolla 4.6 ja Visual MINTEQ versiolla 3.0.

3.2.1. Biotic Ligand Model versio 2.2.3

Biotic Ligand Model:lla biosaatavuuden arviointiin tarvittavat suureet olivat lämpötila, pH, DOC (TOC), humushapon pitoisuus (%), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , alkaliniteetti, DIC ja S. Analyysien lämpötilana käytettiin 10 °C ja aineiden pitoisuudet syötettiin lyijyn osalta $\mu\text{g L}^{-1}$ ja muiden aineiden osalta mg L^{-1} pitoisuuksina. Tarvittavista suureista humushapon pitoisuutta on Suomessa arvioitu veden värin perusteella eikä prosenttiosuutena, joten humushapolle käytettiin ohjelman suosittelemaa 10 %, joka on tavallinen luonnon vesissä. Ohjelma ei hyödynnä biosaatavuuden arvioinnissa rikin pitoisuutta, mutta se on mukana muistuttamassa, että veden rikkipitoisuudellakin on vaikutusta metallien biosaatavuuteen. Koska rikin pitoisuudella ei ole laskennassa merkitystä, analyyseissä rikin pitoisuudeksi asetettiin aina 1 mg/L. DIC-arvon ohjelma arvio pH:n ja alkaliniteetin arvoista, joten DIC arvoa ei syötetty ohjelmaan.

Biotic Ligand Model:ssa on kaksi eri moodia, joilla analyysejä voi tehdä. Toinen laskee metallien spesiaatioita ja bioakkumulaatiota. Tällöin ohjelma ennustaa, miten metallit sitoutuvat orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden kanssa vedessä. Toinen ohjelman moodi arvioi metallien myrkyllistä vaikutusta vedessä. Tällöin ohjelma laskee LC 50-arvoja eri eläinlajeille kulloinkin määritetyissä vesikemiallisissa olosuhteissa. Ohjelmalla voi määrittää LC 50-arvoja lyijyn tapauksessa kolmelle eläinlajille, rasvapäämudulle (Fathead Minnow, *Pimephales promelas*) ja kahdelle vesikirpulle (*Daphnia magna* ja *Ceriodaphnia dubia*).

Spesiaatioiden määrittämiseen ohjelma tarvitsee metallin pitoisuustiedon, mutta myrkyllisyyden arvioinnissa metallin pitoisuustietoa ei tarvita. Biotic Ligand Model-ohjelmasta saadaan tulokseksi vapaiden metalli-ionien määrä mol L^{-1} , LC 50-arvoille veteen liunneen metallin määrä mol L^{-1} , DOC:n sitoutuneiden metalli-ionien määrä mol L^{-1} , metallin määrä kiduksen bioottisella ligandilla $\text{nmol/g}_{\text{märkä}}$ ja bioottiseen ligandiin sitoutuneen metallin määrä mol L^{-1} sekä näiden lisäksi muiden analyysissä mukana olevien aineiden määrät mol L^{-1} . Tulosten tulkintaa ja vertailua varten osalle ohjelman tulokseksi antamista arvoista laskettiin pitoisuudet $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.2.2. Mineql+ versio 4.6

Mineql+ on kemialliseen tasapainoon perustuva ohjelma, jolla pystytään määrittämään metallien spesiaatioita vedessä. Spesiaatioiden määrittämistä varten tarvitaan biosaataavuuteen vaikuttavien suureiden määrät mol L^{-1} ja sitoutumisvakioiden $\log K$ -arvot toisiinsa sitoutuville aineille. Orgaaniseen ainekseen (OA) sitoutumisen mallintamista varten ohjelmaan luotiin NULL arvon tilalle orgaanista ainesta varten oma paikka. OA:lle $\log K$ arvoiksi laitettiin ohjekirjan mukaiset $\log K$ -arvot: $\log K_{\text{Me-OA}} = 8,4$, $\log K_{\text{Me-HOA}} = 13,1$, $\log K_{\text{H-OA}} = 6,86$, $\log K_{\text{H}_2\text{-OA}} = 12,80$ ja $\log K_{\text{H}_3\text{-OA}} = 14,90$. Orgaanisen aineen lisäksi bioottiselle ligandille luotiin oma paikka, jolle $\log K_{\text{Pb-BL}} = 6,0$ ja $\log K_{\text{Ni-BL}} = 4,0$. Sitoutumispaikoista kilpailevien aineiden mallinnuksessa käytettäviä sitoutumisvakioita olivat lyijylle $\log K_{\text{H-BL}} = 4$ ja nikkelille $\log K_{\text{H-BL}} = 7,5$. Näiden lisäksi kummalekin metallille käytettiin $\log K_{\text{Ca-BL}} = 4,0$, $\log K_{\text{Mg-BL}} = 4,0$, $\log K_{\text{Na-BL}} = 3,5$ sekä bioottisen ligandin määränä $6,5 \text{ nmol L}^{-1}$. Nikkelin sitoutumisvakiot olivat Wu et. al. (2003) julkaisusta ja lyijyn sitoutumisvakiot olivat Macdonald et. al. (2002) julkaisusta. Mineql+-ohjelman mallinnukset tehtiin lämpötilassa 10°C ja ohjelma laski ionivahvuuksien korjaukset. pH asetettiin itse ja käytettiin suljettua systeemiä, jossa epäorgaanisen hiilen määrä määritettiin pH:sta ja alkaliniteetista. Koska aineiden liukenemisesta tai saostumisesta ei ollut tietoa, mallinnuksessa kiinteät aineet (solid mover) olivat poissa käytöstä.

Tuloksesi Mineql+:sta saadaan metallien eri spesiaatioiden konsentraatiot ja prosentuaaliset osuudet. Mineql+:lla voidaan laskea, mikä määrä vedessä olevista metalli-ioneista sitoutuu orgaaniseen ainekseen, spesieket metalleille ja niiden kanssa bioottisella ligandilla sitoutumispaikoista kamppaileville aineille, esimerkiksi Ca^{2+} , Mg^{2+} ja Na^+ . Edellämainittujen tietojen avulla ohjelmalla voidaan mallintaa biosaatavuuden arvioinnissa tarvittavat vapaiden metalli-ionien määrät sekä bioottiseen ligandiin liittyvien metalli-ionien määrät.

3.2.3. Visual MINTEQ versio 3.0

Visual MINTEQ on Mineql+:n tavoin kemialliseen tasapainoon perustuva ohjelma, jolla pystytään määrittämään metallien spesiaatioita luonnon vesille. Mallinnuksessa otettiin huomioon nikkelin biosaatavuuteen vaikuttavat veden kemialliset ominaisuudet, jotka muiden metallien tavoin olivat lämpötila, pH, DOC (TOC), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- ja alkaliniteetti. Mallinnuksessa nikkelin pitoisuus syötettiin $\mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuutena ja muiden aineiden pitoisuudet mg L^{-1} . pH asetettiin itse ja analyysin lämpötilana oli 10 °C. Liuenneelle orgaaniselle ainekselle (DOM) käytettiin Gaussin käyrän mukaista DOM:ia (Gaussian DOM).

Tulokseksi Visual MINTEQ:sta saadaan kaikkien analyysissä mukana olevien aineiden spesiaatiot eriteltyinä. Tulokset ovat nikkelin osalta vapaiden nikkeli-ioneiden määrä ja muiden aineiden kanssa muodostuvat kompleksit. Pitoisuudet ovat mol L^{-1} ja spesiaatioiden määrät on esitetty myös prosenttiosuuksina. Tulosten tarkastelua varten pitoisuudet muutettiin pitoisuuksiksi $\mu\text{g L}^{-1}$.

4. TULOKSET JA NIIDEN TULKINTA

Tutkimuksen tulokset sekä niiden tulkinta esitetään selkeyden vuoksi samassa yhteydessä. Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuudet Suomen pintavesissä ja metallien biosaatavuus tullaan käsittelemään omissa osioissaan. Näiden osioiden alla käsitellään erikseen lyijyn ja nikkelin tulokset ja niiden tulkinta.

Tulosten tarkastelussa tulee ottaa huomioon tutkimuksen virhelähteet, joista merkittävimmät ovat metallien biosaatavuuden arvioinnissa. Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien kohdalla Hertasta kerätyissä analyysituloksissa metallien pitoisuuksia ei ole mitattu suodatetuista näytteistä. Tästä syystä järvien ja jokien liuenneet lyijy- ja nikkelpitoisuudet voivat todellisuudessa olla jonkin verran pienempiä kuin tässä tutkimuksessa on esitetty. Taustapitoisuuksien lisäksi biosaatavuuden arvioinnissa tulisi käyttää suodatetuista näytteistä mitattuja todellisia liuenneiden metallien pitoisuuksia.

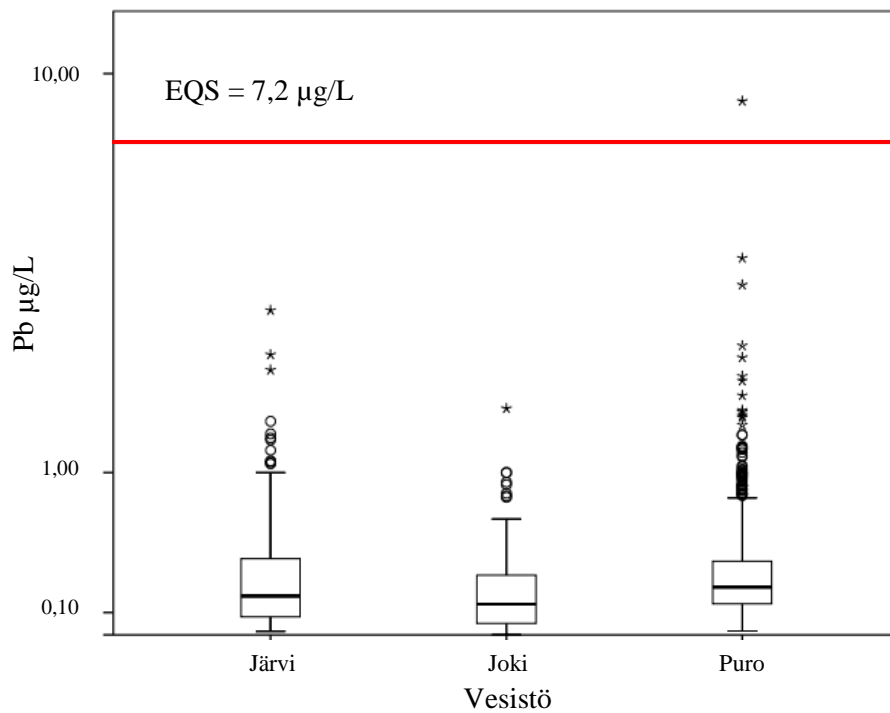
Biosaatavuuden arvioinnissa suurin virhelähde on orgaaninen aines. Metallien biosaatavuuden kannalta veteen liuennut orgaaninen hiili (DOC) on merkittävä. Suomessa on kuitenkin rutiinimittauksissa analysoitu veden orgaanisen aineksen määrää kokonais orgaanisen hiilen määränä (TOC). Koska TOC oli ainoa olemassa oleva tieto orgaanisesta hiilestä, sitä käytettiin suoraan analyyseissä DOC:n sijasta. Tällöin orgaanisen aineksen pitoisuus on korkeampi kuin todellisuudessa, mikä vaikuttaa mallinnusohjelmien metallien spesiaatioiden konsentraatioihin. Vapaiden metalli-ionien ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden metalli-ionien määrät voivat todellisuudessa olla suurempia, jos orgaanisen aineksen pitoisuudet ovat alhaisempia kuin tässä tutkimuksessa käytetyt TOC:n pitoisuudet. Mallinnusta kokeillaan myös pitoisuuksilla, joissa orgaanisen aineksen määrä on 80 % ja 90 % TOC:n määrästä. Erot vapaiden metalli-ionien ja bioottiseen ligandiin liittyneiden metalli-ionien määrissä eri orgaanisen aineksen pitoisuuksilla ovat kuitenkin pieniä ja pysyvät samassa suuruusluokassa. Vastaavasti mallinetut lyijyn LC 50-arvot ovat hieman matalampia, jos veden orgaanisen aineksen pitoisuus on alhaisempi.

4.1. Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuudet Suomen pintavesissä

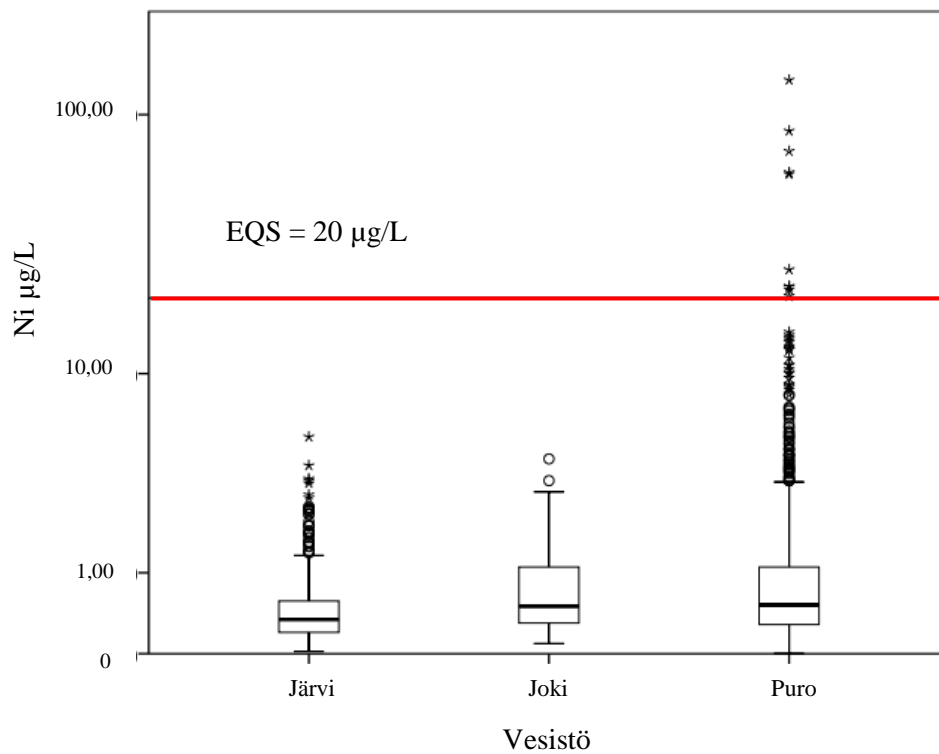
Suomen pintavesien lyijyn taustapitoisuudet ovat 0–8,78 $\mu\text{g L}^{-1}$, keskiarvo on 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ ja mediaani 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$. Nikkelin taustapitoisuudet ovat 0–135 $\mu\text{g L}^{-1}$, keskiarvo on 1,17 $\mu\text{g L}^{-1}$ ja mediaani 0,44 $\mu\text{g L}^{-1}$. Taulukossa 1 on esitetty tilastolliset tunnusluvut lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksille kaikissa Suomen pintavesissä ja eriteltyinä järvissä, joissa ja puroissa. Metallien pitoisuuseroja on visualisoitu Kuvissa 4 ja 5 laatikkojana-kaavioiden avulla sekä Kuvissa 6A, 6B ja 6C kumulatiivisina summakäyrinä. Kuvissa 4 ja 5 laatikko kuvaa pitoisuusarvoja välillä 25 % ja 75 %, laatikon sisäinen viiva kuvaa mediaania ja jana arvoja välillä 5 % ja 95 %. Lyijy- ja nikkeli-pitoisuuksien vaihteluiden lisäksi Kuvissa 4 ja 5 on metallien ympäristölaatu- normit, jotka ylittyvät vain purovesissä muutamien kohteiden osalta. Ympäristön- laatumormeja ja niiden sopivuutta Suomen olosuhteisiin käsitellään tarkemmin päätelmien yhteydessä. Kuvien 6A, 6B ja 6C summakäyristä pystyy tarkastelemaan laatikkojana-kaavioita paremmin, miten vesistöjen lyijy- ja nikkeli-pitoisuudet todellisuudessa jakautuvat. Metallipitoisuudet ovat normaalisti jakautuneita, kun käyrät ovat s-kirjaimen mallisia.

Taulukko 1. Lyijy- ja nikkeli-pitoisuudet Suomen pintavesissä. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$. Pitoisuuksista on esitetty maksimi- ja minimiarvot, keskiarvot, mediaanit ja moodit sekä keskihajonnat. Vesistöjen vertailua varten metallipitoisuudet on esitetty kaikista vesistöistä ja erikseen järvistä, joista ja puroista.

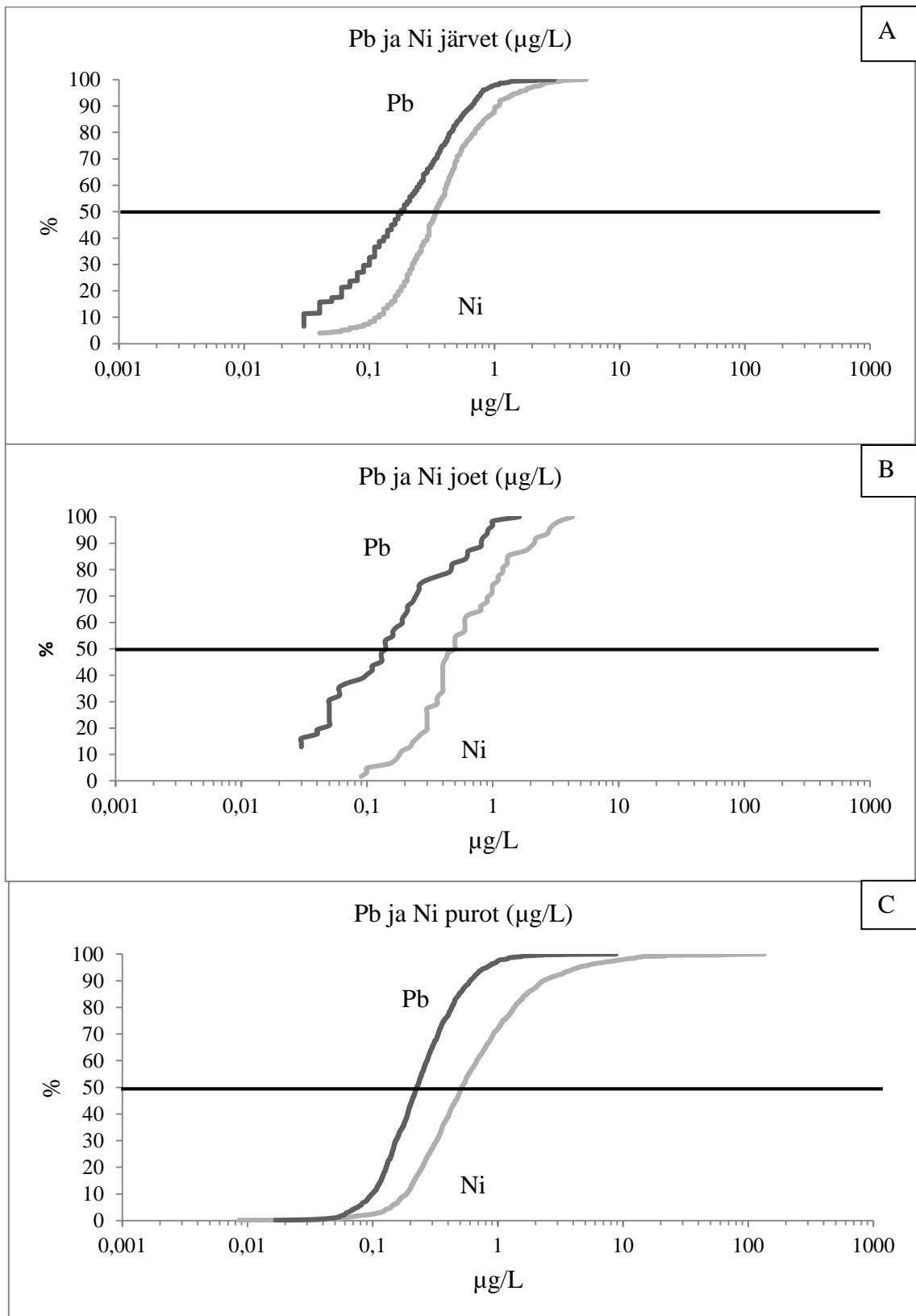
	Vesistö			
	kaikki	järvet + lampi	joet	purot
<i>n</i>	1812	591	63	1158
Pb				
maksimi	8,78	3,00	1,63	8,78
minimi	0	0,015	0	0,017
keskiarvo	0,30	0,28	0,27	0,32
mediaani	0,21	0,18	0,14	0,21
moodi	0,015	0,015	0,05	0,015
keskihajonta	0,36	0,30	0,33	0,39
Ni				
maksimi	135	5,40	4,30	135
minimi	0	0,02	0,09	0
keskiarvo	1,17	0,51	0,86	1,53
mediaani	0,44	0,34	0,50	0,52
moodi	0,30	0,30	0,40	1,58
keskihajonta	4,92	0,56	0,88	6,11



Kuva 4. Lyijyn pitoisuusvaihtelut eri vesistöissä. Pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$ ja pitoisuutta kuvaava asteikko logaritminen. Laatikko kuvaa pitoisuusarvoja välillä 25 % ja 75 %, laatikon sisäinen viiva kuvaa mediaania ja jana arvoja välillä 5 % ja 95 %. Ympyrät ja tähdet kuvastavat pitoisuuksien ääriarvoja. Punainen viiva kuvaa ympäristölaatunormia (EQS).



Kuva 5. Nikkelin pitoisuusvaihtelut eri vesistöissä. Pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$ ja pitoisuutta kuvaava asteikko logaritminen. Laatikko kuvaa pitoisuusarvoja välillä 25 % ja 75 %, laatikon sisäinen viiva kuvaa mediaania ja jana arvoja välillä 5 % ja 95 %. Ympyrät ja tähdet kuvastavat pitoisuuksien ääriarvoja. Punainen viiva kuvaa ympäristölaatunormia (EQS).



Kuva 6. A,B,C. Kaikki kuvat esittävät summakäyriä eri vesistöjen metallipitoisuuksista. Vaakasuuntainen viiva on metallipitoisuuksien mediaani. A = järvet, B = joet ja C = purot.

Lyijyn osalta pitoisuuksien keskiarvoissa ei ole eroa eri vesistötyyppien välillä. Lyijyn pitoisuuksien mediaaneissa jokien kohdalla pitoisuus on pienempi kuin muissa vesistöissä, mutta tämä johtuu luultavasti jokien analyysitulosten vähäisemmästä määrästä suhteessa muihin vesistöihin. Nikkelin taustapitoisuudet puolestaan vaihtelevat eri vesistötyyppien välillä. Järvissä nikkelin pitoisuuden keskiarvo ja mediaani ovat matalimmat, $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$. Joissa ja puroissa nikkelin pitoisuudet ovat korkeammat kuin järvissä. Joissa nikkelipitoisuuden keskiarvo on $0,86 \mu\text{g L}^{-1}$ ja mediaani $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$, ja vastaavat luvut puroissa ovat $1,53 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$. Ero johtuu luultavasti siitä, että osa valuma-alueilta virtaaviin vesistöihin kulkeutuvasta nikkelistä sitoutuu jokien ja purojen pohjasedimentteihin, jolloin järviin päätyvässä vedessä on vähemmän nikkeliä (Moore ja Ramamoorth 1984).

Vesistötyyppien välisten lyijy- ja nikkelipitoisuuksien erojen lisäksi tutkimuksessa halutaan tarkastella, onko metallien taustapitoisuuksissa eroja humuspitoisuudeltaan vaihtelevien järvien sekä jokien ja purojen välillä. Myös lyijyn biosaataavuutta tarkastellaan eri humuspitoisten järvien ja jokien välillä. Eroja tarkastellaan lyijyn LC 50-arvojen avulla. Järvet sekä joet ja purot luokitellaan Suomen ympäristökeskuksen (Syke) järvien ja jokien tyypittelyohjeiden mukaan väriluvun perusteella. Väriluvun arvo ilmaisee veden värin, joka vastaa platinan määrää mg L^{-1} vertailuun käytetyssä väriliuoksessa. Vähähumuksisissa järvissä väriluku on alle 30 mg Pt L^{-1} , humuksisissa järvissä väriluku on $30\text{--}90 \text{ mg Pt L}^{-1}$ ja runsashumuksisissa järvissä väriluku on yli 90 mg Pt L^{-1} . Eri järvityyppien lyijy- ja nikkelipitoisuudet on esitetty Taulukossa 2. Jokien ja purojen kohdalla tyypittelyohjetta käytetään soveltuvin osin niin, että otetaan huomioon vain vesistöjen väriluvut. Jokien sijainnista saviarvoilla ei ollut tietoa, joten ne luokitellaan samaan kangasmaiden jokien kanssa. Luokittelussa ei myöskään oteta huomioon maantieteellistä sijaintia. Kangas- ja savimaiden joissa ja puroissa väriluku on alle 90 mg Pt L^{-1} ja turvemaiden osuus alle 25 %. Turvemaiden joissa ja puroissa väriluku on yli 90 mg Pt L^{-1} ja turvemaiden osuus yli 25 %. Eri joki- ja purotyyppien lyijy- ja nikkelipitoisuudet on esitetty Taulukossa 3. Lyijyn biosaataavuuden arviointiin käytettävät LC 50-arvot ja niiden erot vesistöjen välillä on esitetty Taulukossa 4.

Kun tarkastellaan lyijy- ja nikkelpitoisuuksien keskiarvoja ja mediaaneja, kaikkien vesistötyyppien kohdalla metallipitoisuudet ovat korkeampia runsashumuksisissa vesistöissä verrattuna vähemmän humuspitoisiin vesistöihin. Järvien osalta lyijypitoisuuksissa on suuremmat erot kuin nikkelpitoisuuksissa eri humuspitoisten järvien välillä. Purojen ja jokien osalta kangas/savimaiden ja turvemaiden jokien ja purojen nikkelpitoisuudet puolestaan eroavat enemmän toisistaan kuin lyijypitoisuudet. Lyijyn biosaattavuuden tarkastelussa kaikkien kolmen eläinlajin LC 50-arvojen keskiarvot ja mediaanit ovat korkeampia vesistöissä, joissa humuspitoisuus on korkeampi. Ainoa poikkeus on vesikirppu *Ceriodaphnia dubia*, jonka LC 50-arvot ovat järvien kohdalla korkeimpia humuksissa järvissä. Tälle erolle muihin eläinlajeihin verrattuna ei ole selvää selitystä. Tulosten perusteella vähähumuksiset vesistöt ovat herkempiä lyijyn, ja luultavasti myös muiden metallien, myrkylliselle vaikutukselle verrattuna vesistöihin joiden humuspitoisuus on korkeampi.

Taulukko 2. Lyijyn ja nikkelin pitoisuudet humuspitoisuuksien perusteella luokitelluissa järvissä. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$. Humuspitoisuudet perustuvat järvistä määritettyihin värilukuihin, joiden yksikkö on mg Pt L^{-1} .

	Väriluku	(mg Pt L ⁻¹)	
	< 30 vähähumuksiset	30 – 90 humuksiset	≥ 90 runsashumuksiset
<i>n</i>	161	263	166
Pb			
maksimi	1,32	2,31	3,00
minimi	0,015	0,015	0,06
keskiarvo	0,12	0,24	0,49
mediaani	0,06	0,16	0,42
moodi	0,015	0,04	0,42
keskihajonta	0,18	0,25	0,34
Ni			
maksimi	5,40	3,30	4,01
minimi	0,02	0,02	0,02
keskiarvo	0,41	0,49	0,63
mediaani	0,26	0,32	0,45
moodi	0,30	0,30	0,48
keskihajonta	0,61	0,50	0,58

Taulukko 3. Lyijyn ja nikkelin pitoisuudet värilukujen perusteella kangas- ja savimaiden sekä turvemaiden puroiksi ja joiksi luokitelluissa puroissa ja joissa. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

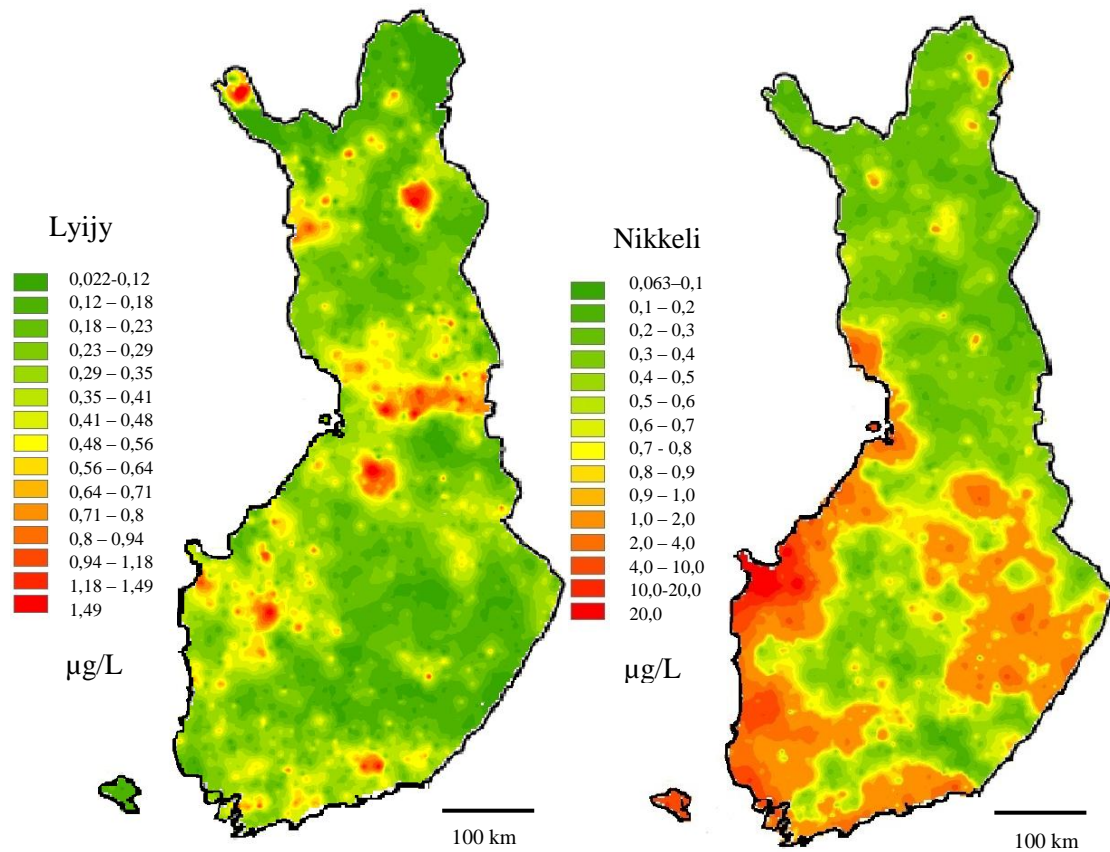
	Purot Väriluku	(mg L ⁻¹ Pt)	Joet	
			> 90 kangas/savimaat	< 90 turvemaat
<i>n</i>	607	551	33	27
Pb				
maksimi	8,78	3,46	0,9	1,63
minimi	0,017	0,05	0,015	0
keskiarvo	0,30	0,37	0,14	0,49
mediaani	0,18	0,28	0,07	0,36
moodi	0,14	0,21	0,05	0,21
keskihajonta	0,46	0,30	0,19	0,39
Ni				
maksimi	135	86,9	4,3	3,4
minimi	0	0,12	0,09	0,1
keskiarvo	1,58	1,97	0,77	1,13
mediaani	0,35	0,70	0,43	0,59
moodi	0,17	1,03	0,3	0,4
keskihajonta	6,96	5,37	0,76	1,0

Taulukko 4. Lyijyn biosaataavuuden vertailu eri humuspitoisten vesistö-tyyppien välillä. Arvot ovat Biotic Ligand Model:lla mallinnettuja lyijyn LC 50-arvoja kolmelle eri eläinlajille, rasvapäämudulle (*Pimephales promelas*), vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja vesikirpulle (*Ceriodaphnia dubia*). LC 50-arvoista on esitetty maksimi- ja minimiarvot sekä keskiarvot ja mediaanit. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Järvet			Joet	
	vähä- humuksiset	humuksiset	runsas- humuksiset	kangas/ savimaat	turve- maat
<i>n</i>	114	219	128	24	15
<i>Pimephales</i>					
<i>promelas</i>					
maksimi	3819,4	3992,8	4453,8	2916,1	5632,7
minimi	100,4	105,4	705,0	532,7	1372,3
keskiarvo	917,1	1508,0	2005,9	1653,2	2911,6
mediaani	846,0	1442,7	1820,5	1707,1	2858,7
<i>Daphnia</i>					
<i>magna</i>					
maksimi	4852,8	4996,89	5546,5	3670,0	7078,3
minimi	140,6	144,7	1061,7	676,6	1816,0
keskiarvo	1184,1	1938,2	2683,7	2110,4	3761,9
mediaani	1066,2	1840,8	2474,2	2156,3	3762,7
<i>Ceriodaphnia</i>					
<i>dubia</i>					
maksimi	1004,0	944,5	904,9	666,0	1543,4
minimi	15,3	10,6	23,8	77,0	158,7
keskiarvo	165,2	254,9	229,5	348,6	455,0
mediaani	136,2	221,0	171,7	350,8	335,1

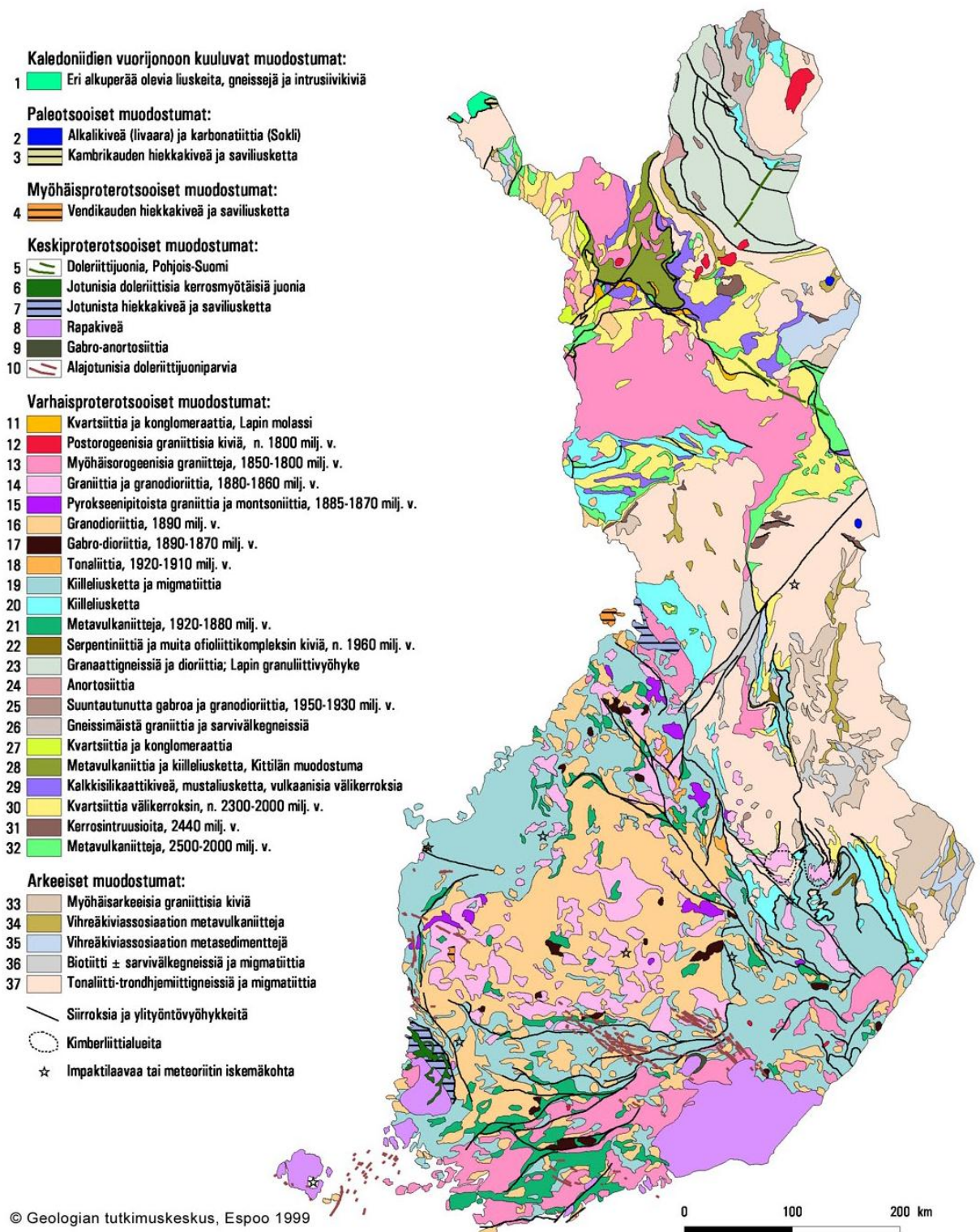
Tilastollisten tarkastelujen lisäksi lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksia kuvataan koko Suomen kattavilla pitoisuuskartoilla (Kuva 7 ja Kuva 8). Korkeammat pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuudet kuvataan punaisella ja oransilla värillä ja matalamat pitoisuudet vihreällä. Kategoriat valitaan lyijylle paikkatieto-ohjelman ehdotuksen mukaan ja

nikkelille luokat asetetaan tasaisin välein. Valinnat tehdään perustuen tutkimusaineiston metallipitoisuuksien vaihteluihin. Lyijyllä pitoisuuserot ovat pienemmät, joten niiden kuvaamiseen tarvitaan tarkempi asteikko. Nikkelillä pitoisuuserot puolestaan ovat suuremmat ja asteikon pitää olla laajempi, jotta erot saadaan selvästi näkyviin. Metallipitoisuuksissa havaittaville paikallisille pitoisuuseroille etsittiin selityksiä Suomen kallio- ja maaperäolosuhteista (Kuva 9 ja Kuva 10), sekä erityisesti nikkelille malmipotentialialueilta (Kuva 11).

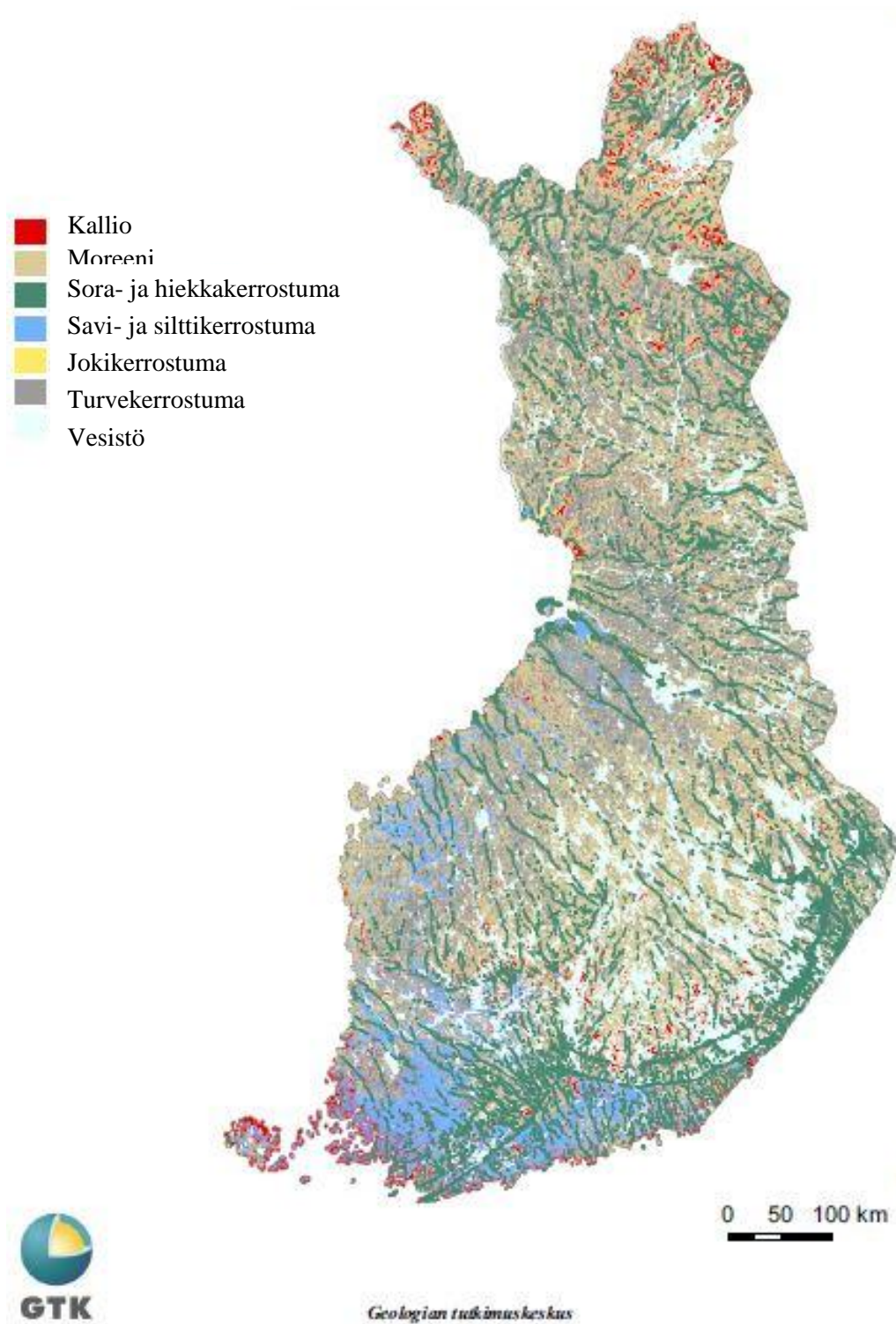


Kuva 7. Suomen pintavesien lyijypitoisuudet. Pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

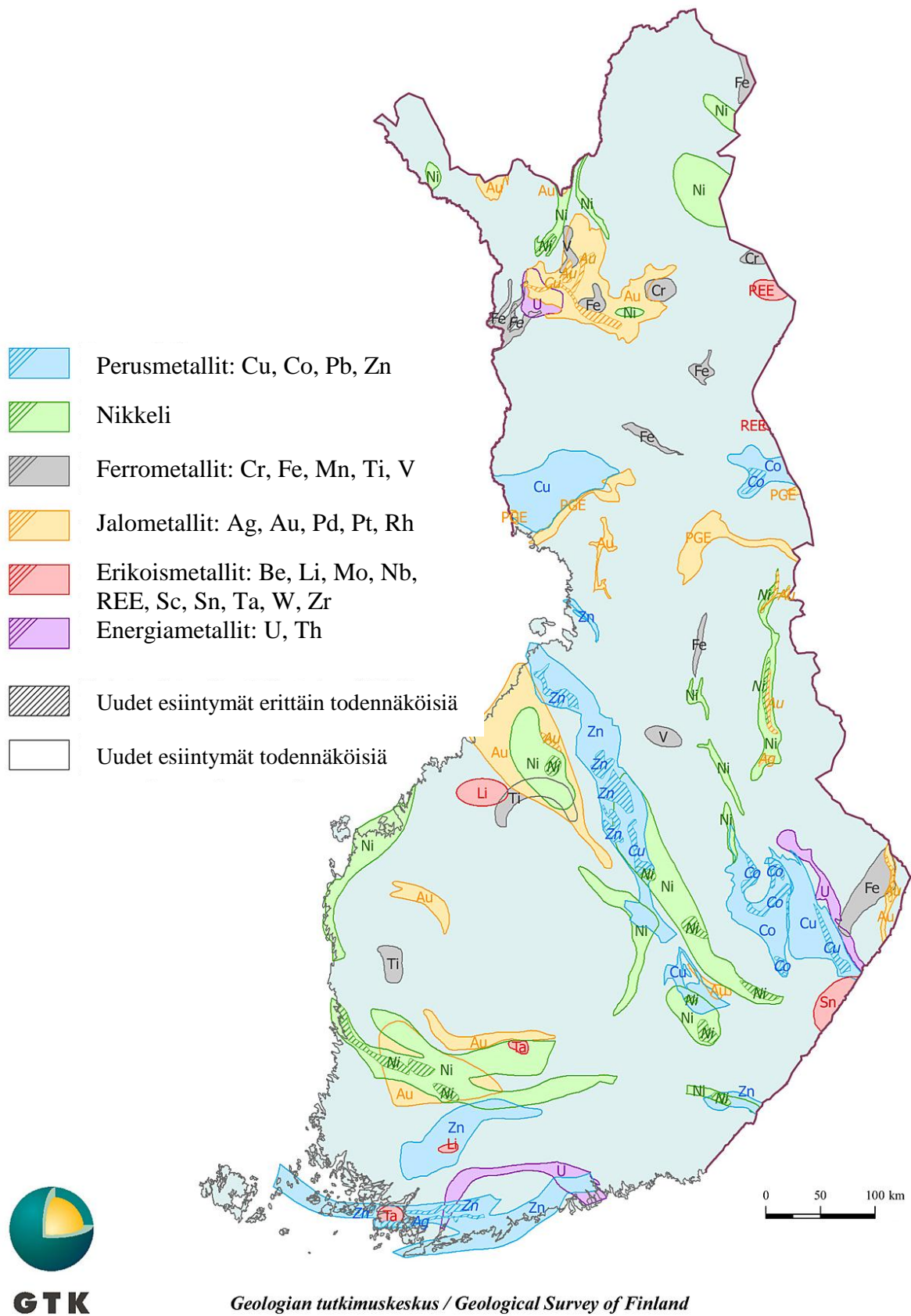
Kuva 8. Suomen pintavesien nikkelipitoisuudet. Pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.



Kuva 9. Suomen kallioperäkarta. Rakenteiden mittakaava on 1:5 000 000. (Lähde: Geologian tutkimuskeskus, 2013)



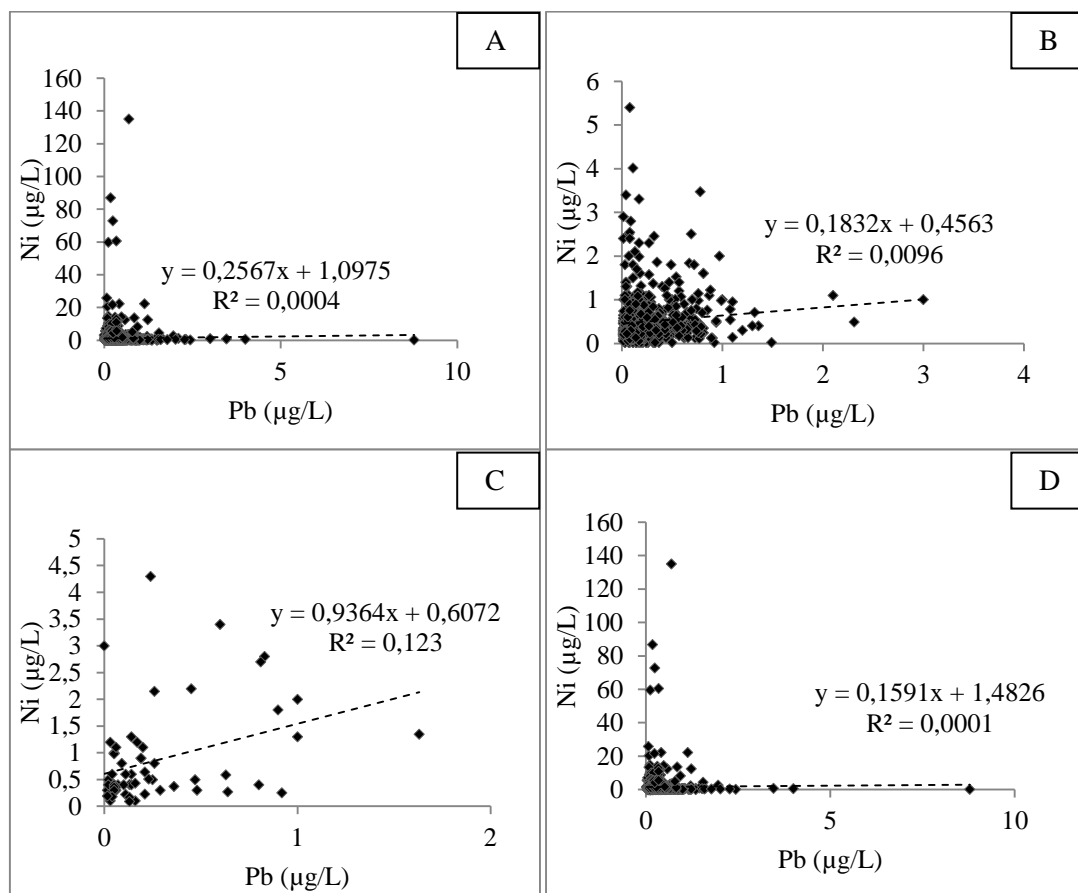
Kuva 10. Suomen maaperäkarta. Rakenteiden mittakaava on 1:1 000 000. (Lähde: Geologian tutkimuskeskus, 2013)



Kuva 11. Suomen metallogeeniset vyöhykkeet. (Lähde Geologian tutkimuskeskus, 2013)

Lyijyn korkeita taustapitoisuuksia Suomen pintavesissä on ympäri maata. Laajimmillaan korkeampien lyijypitoisuuksien alue on Oulun korkeudella noin 100 km pitkänä koko maan levyisenä vyöhykkeenä. Muita pienempiä korkeampien lyijypitoisuuden alueita on Pohjois-Suomessa käsivarren Lapissa, Kolarin alueella, Sodankylän pohjoispuolella sekä Oulun ja Kajaanin välisellä alueella. Näiden lisäksi korkeampia lyijypitoisuuksia on pintavesissä Pohjanmaalla ja Etelä-Pohjanmaalla sekä Itä-Uudellamaalla.

Suomen pintavesien korkeimmat nikkelpitoisuudet ovat Vaasan seudulla. Korkeita nikkelpitoisuuksia on yleensäkin Suomen rannikoilla Torniota Virolahdelle asti sekä Ahvenanmaalla. Tämän lisäksi korkeita nikkelpitoisuuksia on Raahe – Laatokka vyöhykkeellä. Pohjois-Suomessa on yksittäisiä pieniä alueita, joissa pintavesien nikkelpitoisuudet ovat korkeampia.



Kuva 12. Suomen pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksien suhteet. A = koko tutkimusaineisto, B = järvet, C = joet ja D = purot. Vesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksilla ei ole yhteyttä. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

Suomen pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksilla ei tutkimuksessa mukana olevan aineiston perusteella ole yhteyttä toisiinsa (Kuva 12A, 12B, 12C ja 12D). Tarkastelut on tehty koko aineistolle ja erikseen järville, joille ja puroille. Regression lisäksi yhteyksille laskettiin korrelaatiokertoimet Pearsonin menetelmällä. Korrelaatiokertoimet olivat koko aineistolle 0,0023, järville 0,0095, joille 0,080 ja puroille 0,0033. Ainoastaan joissa näyttää olevan jonkin asteinen yhteys lyijy- ja nikkelpitoisuuksien välillä, mutta tämäkin yhteys on merkityksettömän pieni. Syy sille, että pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuuksilla ei ole yhteyttä, on se että vesistöihin kulkeutuvat lyijy ja nikkeli ovat peräisin eri lähteistä. Tämän lisäksi metallit käyttäytyvät geokemiallisesti erilailla.

4.1.1. Geologisten tekijöiden vaikutus

Lyijy rikastuu magman kiteytymisen myöhäisen vaiheen mineraaleihin, kuten maasälpiin, joissa se voi korvata muita alkuaineita. Lyijyä voi esiintyä korkeampina pitoisuuksina maasälpärikkaissa graniiteissa ja granodioriteissa sekä pegmatiiteissa. Lyijyn tärkein mineraali on lyijyhohde PbS, jonka lisäksi lyijyä voi olla pieniä määriä sulfidimineraaleissa. Nikkeli puolestaan rikastuu magman kiteytymisen alkuvaiheessa ultramafisiin ja mafisiin mineraaleihin, kuten oliviiniin ja pyrokseeneihin, sekä sulfideihin. Tästä syystä gabroihin ja ultraemäksisiin kivilajeihin liittyy nikkelimalmia ja pintavesien korkeampia nikkelpitoisuuksia. Nikkelin tärkein malmimineraali on pentlandiitti $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, jonka lisäksi nikkeliä on pieniä määriä myös muissa sulfideissa.

Lähes kaikki Suomen pintavesien korkeammat lyijyn pitoisuudet ovat pistemäisiä. Aineiston perusteella näyttää siltä, että lyijyn korkeammat pitoisuudet pintavesissä eivät johdu kallioperän geologista. Tämä tulkinta perustuu siihen, että graniittien ja granodioriittien alueella pintavesien lyijypitoisuudet eivät ole korkeampia, vaikka näissä kivilajien kalimaasälvissä lyijyä pitäisi olla mineraaleista eniten. Kallioperän laatu ei myöskään ole samanlainen korkeampien lyijypitoisuuksien alueilla, joten alueiden pinta vesien lyijyn alkuperä on muualla kuin kallioperässä. Rannikkoalueiden hieman korkeammat pintavesien lyijypitoisuudet selittyvät savien vaikutuksella, koska savialueet aiheuttavat yleisesti myös muiden metallien korkeampia pitoisuuksia rannikon

pintavesiin. Suuremmat yksittäiset pitoisuudet rannikoilla ovat kuitenkin muusta kuin savista johtuvaa ja luultavasti antropogeenistä alkuperää. Muutamien korkeampien pitoisuuksien voidaan katsoa johtuvan vanhoista lyijykaivoksista ja –esiintymistä, joita on sijainnut Vaasan eteläpuolella Korsnäsissä sekä Hangon ja Turun välissä Kuovilassa, Backgrändissä, Tolvmansissa, Karhuniemessä ja Atussa.

Korkeampien pintavesien nikkelpitoisuuksien taustalla ovat geologiset syyt, joita löytyy kallio- ja maaperästä. Pohjois-Suomen pienemmät korkeiden nikkelpitoisuuksien alueet johtuvat noin 2,8 Ga ja 2,05 Ga ikäisistä komatiittisista laavoista sekä noin 2,45 Ga ikäisistä mafisista ja ultramafisista kerrosintruusioista (Rasilainen et al. 2012). Raahe – Laatokka vyöhykkeellä korkeammat nikkelpitoisuudet johtuvat sulfidimalmi-vyöhykkeestä, johon liittyy monia erilaisia malmiprovinseja. Vyöhykkeen kivilajit ovat 1,92–1,93 Ga ikäisiä metamorfoituneita turbidiittisyntyisiä kiilleliuskeita, migmatiitteja ja gneissejä, jotka sisältävät sulfiitteja ja grafiittia (Lamberg 2005). Paikallisesti pitkin vyöhykettä on 1,88–1,92 Ga ikäisiä metavulkaniitteja, jotka muodostuivat arkeaisen kratonin reunalle muodostuneeseen epäkypsään saarikaarisysteemiin (Peltonen 2005). Vyöhykkeen alueella on 35 tunnettua sulfidimalmi-muodostumaa ja 80 pienempää esiintymää (Rasilainen et al. 2012).

Vyöhykkeen itäosissa nikkelpitoisia malmeja liittyy noin 1,96 Ga ikäisiin Jormuan–Outokummun ofioliitteihin, jotka syntyivät varhaisorogeenisessa vaiheessa kratonin sisäisen vajoamis- ja halkeamisprosessin johdosta. Useita nikkeliyesiintymiä liittyy myös 1,88–1,89 Ga ikäisiin emäksisiin ja ultraemäksisiin intruusioihin (Peltonen 2005). Näissä esiintymissä sijaitsee esimerkiksi Hituran nikkeli-kaivos. Raahe – Laatokka vyöhykkeen eteläpuolellakin on metamorfoituneita kiilleliuskeita ja migmatiitteja, mutta metavulkaniitit ovat muodostuneet kehittyneemmästä kaarisysteemistä. Nämä kivet kuitenkin vaikuttavat samalla tavalla pintavesiin ja aiheuttavat niihin korkeampia nikkelpitoisuuksia. Raahe – Laatokka vyöhykkeen pohjoispuolella on myös kiilleliuskeita ja migmatiitteja sekä komatiittisia laavoja, joihin liittyy pintavesien korkeampia nikkelpitoisuuksia. Kivilajeista komatiittiset laavat liittyvät noin 2,8 Ga ikäisiin arkeisiin vihreäkivivyöhykkeisiin ja kiilleliuskeet sekä migmatiitit ovat niitä nuorempia (Rasilainen et al. 2012). Näiden lisäksi alueella on 2,1–1,9 Ga ikäisiä grafiittipitoisia mustaliuskeita, joiden muodostumisesta Oulunjärven kaakkois-puolella

sijaitsee Suomen suurin nikkeli-kaivos Talvivaara (Loukola-Ruskeeniemi ja Heino 1996).

Rannikon korkeisiin nikkeli-pitoisuuksiin ovat suurimpana syynä rannikkoalueiden sulfidisavet (Åström ja Björklund 1995, Åström 1998). Sulfidisavet aiheuttavat alueen maaperään matalat pH-olosuhteet, jotka johtuvat hapen kanssa tekemisiin joutuvien sulfidien hapettumisesta ja rikkihapon muodostumisesta. Metallit liukenevat vesiin hajoavista sulfideista ja happamat olosuhteet liuottavat metalleja myös muista mineraaleista. Sohlenius ja Öborn (2004) mukaan sulfidipitoisissa savissa ei ole enempää metalleja kuin ei-sulfidipitoisissa savissa. Heidän näkemyksensä mukaan metallit, erityisesti kadmium ja nikkeli, kuitenkin vapautuvat sulfidipitoisista savista helposti, mikä aiheuttaa korkeita metallipitoisuuksia sulfidisavialueiden pintavesiin. Sulfidisavien lisäksi rannikon korkeisiin nikkeli-pitoisuuksiin vaikuttavat Pohjanmaan rannikon liuskekivet ja metavulkaniitit sekä Turku – Tampere välinen Vammalan nikkelivyyhyke, jossa nikkeli on peräisin pienistä ultraemäksisistä intruusioista ja metavulkaniiteista.

Geologisten tekijöiden lisäksi lyijyn- ja nikkelin pitoisuuksiin pintavesissä vaikuttavat antropogeeniset tekijät Suomessa sekä metalliteollisuuden ja kaivosten laskeumat naapurimaista, lähinnä Kuolan niemimaalta. Antropogeenisistä lähteistä on saatu tietoa sammalten raskasmetallipitoisuuksia tutkimalla. Poikolainen et al. (2004) ovat koonneet Suomesta tehtyjen sammaltutkimusten tulokset ja koko Euroopan kattavasti tietoa raskasmetallipitoisuuksista sammaleissa ovat esittäneet Harmens et al. (2010). Suomessa pintavesien korkeammat lyijypitoisuudet voivat olla peräisin liikenteen päästöistä ajalta, jolloin lyijyä vielä oli polttoaineessa. Lisäksi metalliteollisuuden ja kaivosten lähiympäristössä voi olla kohonneita lyijypitoisuuksia. Nikkelin pitoisuuksiin voivat lyijyn tavoin vaikuttaa metalliteollisuus ja kaivokset, esimerkiksi Harjavallassa nikkelisulatto. Näiden lisäksi antropogeenisiä nikkelin lähteitä ovat fossiilisten polttoaineiden käyttö ja jätteiden poltto. Poikolainen et al. (2004) tutkimuksessa lyijyn pitoisuudet sammalissa ovat laskeneet huomattavasti, keskimäärin laskua on ollut vuoden 1985 pitoisuuksista 78 %. Vastaavasti nikkelin pitoisuus sammalissa on laskenut keskimäärin vain 18 %, joten nikkelin antropogeeninen laskeuma on pysynyt lähes samalla tasolla vuosien 1985 ja 2000 välillä.

4.2. Lyijyn ja nikkelin biosaatavuus Suomen pintavesissä

Suomen pintavesien lyijyn ja nikkelin biosaatavuutta arvioidaan metallien spesiaatioiden ja LC 50-arvojen perusteella. Spesiaatiot kuvaavat, missä muodossa metallit ovat vedessä, ja biosaatavuuden kannalta merkittävimmät spesiaatiot ovat vapaat metalli-ionit sekä orgaanisiin ja epäorgaanisiin ligandeihin sitoutuneet metalli-ionit. LC 50-arvot kuvaavat veden metallipitoisuutta, jossa puolet eliöistä kuolee metallipitoisuuden takia.

Metallien biosaatavuuteen vaikuttavat veden kemialliset ominaisuudet. Tämän takia biosaatavuusmääritysten kohdalla tulokset esitetään niin, että tarkastelun kohteiksi on valittu analyysitulokset, joissa lyijy- ja nikkelin pitoisuudet ovat samat, mutta veden muut kemialliset ominaisuudet ovat erilaiset. Biosaatavuuden muutosta arvioidaan vapaiden metalli-ioneiden määrän muutoksena. Tällaisella vertailulla saadaan kuva, miten veden kemialliset ominaisuudet vaikuttavat metallien biosaatavuuteen, ainakin laskennallisesti mallinnetussa tilanteessa. Lyijyn kohdalla, josta pystytiin määrittämään myös lyijypitoisuuksien LC 50-arvoja, tarkastellaan veden kemiallisten ominaisuuksien vaikutusta LC 50-arvoihin. Tarkastelussa otetaan huomioon veden pH, orgaanisen aineksen määrä ja kalsium.

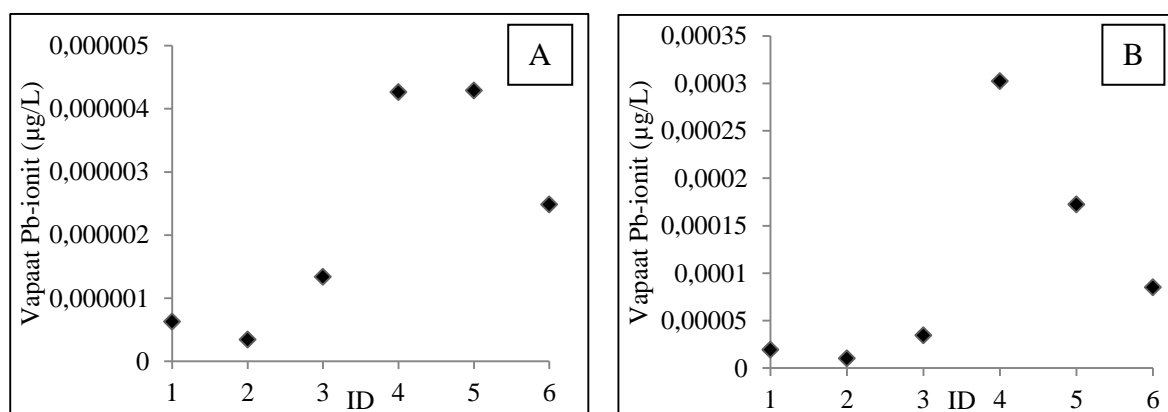
4.2.1. Lyijy

Lyijylle määritetään spesiaatiot Biotic Ligand Model, versiolla 2.2.3 ja Mineql +, versiolla 4.6. Lyijyn LC 50-arvot määritetään Biotic Ligand Model, versiolla 2.2.3. Lyijyn biosaatavuutta tarkastellaan vesille, joiden lyijypitoisuudet ovat $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$. Tutkittujen kohteiden biosaatavuuteen vaikuttavat veden kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukoissa 5 ja 7. Vapaiden lyijy-ionien määrien muutokset on esitetty $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuuksien osalta Kuvissa 13A ja 13B sekä $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuuksien osalta Kuvissa 14A ja 14B. Kuvissa on vapaiden lyijy-ionien pitoisuudet kummankin mallinnusohjelman tuloksista. Erikseen Taulukoissa 6 ja 8 on ohjelmien

antamat tulokset vapaiden lyijy-ionien ja bioottiseen ligandiin liittyneiden lyijy-ionien määrinä. Näiden lisäksi tarkastellaan Biotic Ligand Model:in tuloksista veden lyijypitoisuuden ja vapaiden lyijy-ionien määrien suhdetta koko biosaataavuuden arviointiin käytettävästä aineistosta. Tämän mallinnuksen mukaan vapaiden lyijy-ionien määrä on riippuu vain vähän veden lyijypitoisuudesta (Kuva 15). Tämä vähäinen yhteys johtuu veden muiden kemiallisten ominaisuuksien vaikutuksesta lyijyn spesiaatioihin, joista yksi on vapaiden lyijy-ionien määrä.

Taulukko 5. Suomen pintavesien lyijyn biosaataavuuden arviointiin käytettyjen analyysitulosten vesikemialliset ominaisuudet. Pb pitoisuus on $\mu\text{g L}^{-1}$, TOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- pitoisuudet ovat mg L^{-1} ja alkaliniteetti on pitoisuutena $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$.

ID	Pb	TOC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Alk.	Ph
1	0,015	2,5	3,9	0,8	1,3	0,6	2,6	0,9	22,0	7,2
2	0,015	5,2	4,9	1,2	1,4	0,5	3,2	0,4	28,5	7,2
3	0,015	1,0	7,1	2,4	1,7	1,3	2,6	0,7	55,6	7,6
4	0,015	1,1	2,3	0,6	1,8	0,5	1,0	0,4	21,9	6,34
5	0,015	0,4	2,1	0,4	0,6	0,4	3,3	0,6	7,2	6,9
6	0,015	0,7	1,3	0,3	1,9	0,3	2,2	1,5	8,1	6,9



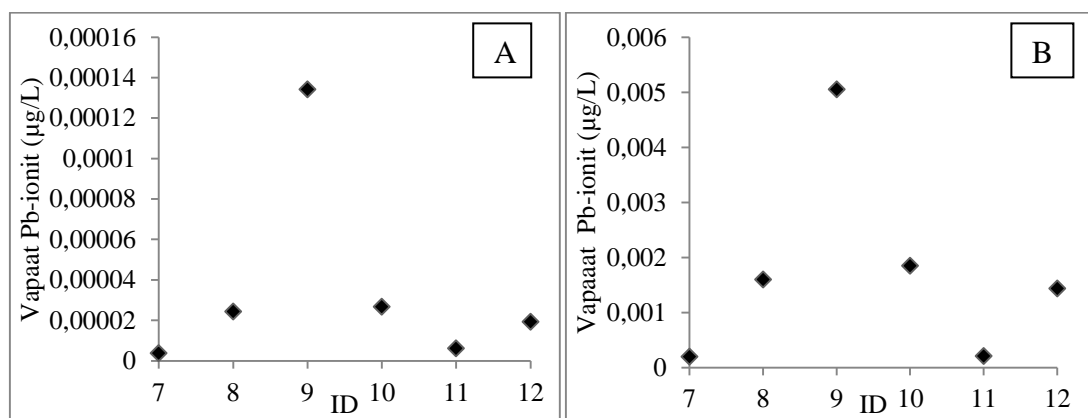
Kuva 13. Vapaiden lyijy-ionien määrien vaihtelu, kun vesien lyijypitoisuudet ovat $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muut kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Vesien kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukossa 6. Kuvan A tulokset ovat ohjelmasta Mineql+ ja kuvan B tulokset ovat ohjelmasta Biotic Ligand Model.

Taulukko 6. Lyijyn vapaiden ionien (V-Pb) ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden ionien (Pb-BL) määrät eri mallinnusohjelmilla laskettuina. Vesien alkuperäinen lyijypitoisuus on $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

ID	BLM		Mineql+	
	V-Pb	Pb-BL	V-Pb	Pb-BL
1	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$
2	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$3,44 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-10}$
3	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$
4	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-8}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$
5	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$4,96 \cdot 10^{-8}$	$4,29 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$
6	$8,50 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$8,76 \cdot 10^{-9}$

Taulukko 7. Suomen pintavesien lyijyn biosaattavuuden arviointiin käytettyjen analyysitulosten vesikemialliset ominaisuudet. Pb pitoisuus on $\mu\text{g L}^{-1}$, TOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- pitoisuudet ovat mg L^{-1} ja alkaliniteetti on pitoisuutena $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$.

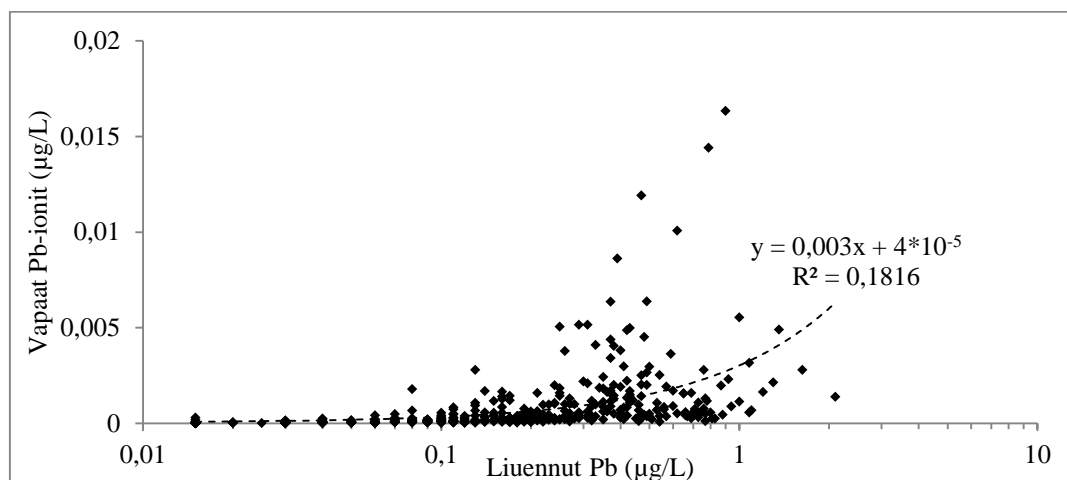
ID	Pb	TOC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Alk.	Ph
7	0,25	17	7,3	3,0	3,9	0,8	3,0	2,8	49,8	6,7
8	0,25	6,4	2,0	0,7	1,2	0,5	5,0	1,3	3,2	6,1
9	0,25	7,7	1,5	0,5	1,2	0,4	4,5	0,8	2,3	5,5
10	0,25	7,8	2,0	1,1	1,4	0,3	6,3	1,0	2,4	6,0
11	0,25	9,5	1,5	0,6	1,3	0,3	1,5	0,9	7,5	6,6
12	0,25	6,4	2,7	1,3	2,2	0,5	9,8	2,1	4,9	6,2



Kuva 14. Vapaiden lyijy-ionien määrien vaihtelu, kun vesien lyijypitoisuudet ovat $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muut kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Vesien kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukossa 8. Kuvan A tulokset ovat ohjelmasta Mineql+ ja kuvan B tulokset ovat ohjelmasta Biotic Ligand Model.

Taulukko 8. Lyijyn vapaiden ionien (V-Pb) ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden ionien (Pb-BL) määrät eri mallinnusohjelmilla laskettuina. Vesien alkuperäinen lyijypitoisuus on $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

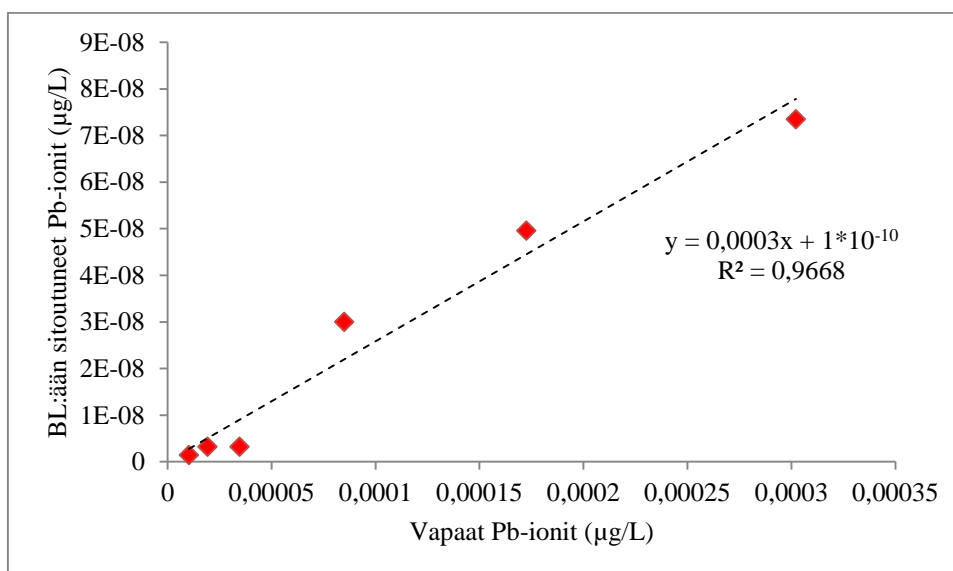
ID	BLM		Mineql+	
	V-Pb	Pb-BL	V-Pb	Pb-BL
7	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-9}$
8	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$	$7,46 \cdot 10^{-8}$
9	$5,05 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$4,54 \cdot 10^{-7}$
10	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$7,48 \cdot 10^{-8}$
11	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-8}$	$6,13 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$
12	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-8}$



Kuva 15. Biotic Ligand Model-ohjelmalla mallinnettujen vapaiden lyijy-ionien määrien suhde vesien liueneisiin lyijypitoisuuksiin. Pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$ ja x-akseli on logaritminen.

Lyijyn osalta biosaatavuuden mallintamisen tulokset ovat lupaavia. Kummallakin mallinnusohjelmalla, Biotic Ligand Modelilla ja Mineql +:lla, saatiin tulokseksi lähes samantyyppiset muutokset vapaiden lyijy-ionien määrissä (Kuva 13 ja Kuva 14). Vapaiden lyijy-ionien määrissä on kuitenkin kahden potenssin kertaluokan ero, mikä johtuu luultavasti ohjelmien erilaisista spesiaatioiden määrittäytavoista. Macdonald et al. (2002) tutkimuksen mukaan Mineql +:lla määritetyt lyijyn biosaatavuus- ja toksisuusarvot vastasivat hyvin heidän tekemiensä altistuskokeiden tuloksia. Tässä Pro gradu tutkimuksessa käytetyn Biotic Ligand Model:n tulosten samankaltaisuus Mineql +:n tulosten kanssa tukee lyijyn biosaatavuuden mallintamisen toimivuutta.

Kun arvioidaan lyijyn biosaatavuutta spesiaatioiden suhteen, suurin osa Suomen pintavesien lyijystä sitoutuu orgaaniseen ainekseen. Vapaiden lyijy-ionien määrä vesiin liuenneesta lyijystä on lähes kaikissa mallinnetuissa tapauksissa selvästi alle yhden prosentin ja korkeimillaankin yhden prosentin luokkaa. Bioottiseen ligandiin liittyvien lyijy-ionien määrä on vielä alle yksi prosentti vapaiden lyijy-ionien määrästä. Lyijyllä vapaiden lyijy-ionien määrä korreloi lähes täydellisesti bioottiseen ligandiin liittyvien lyijy-ionien määrän kanssa (Kuva 16). Tämä tarkoittaa sitä, että mitä suurempi määrä vapaita lyijy-ioneja on sitä enemmän bioottiselle ligandille sitoutuu lyijy-ioneja.



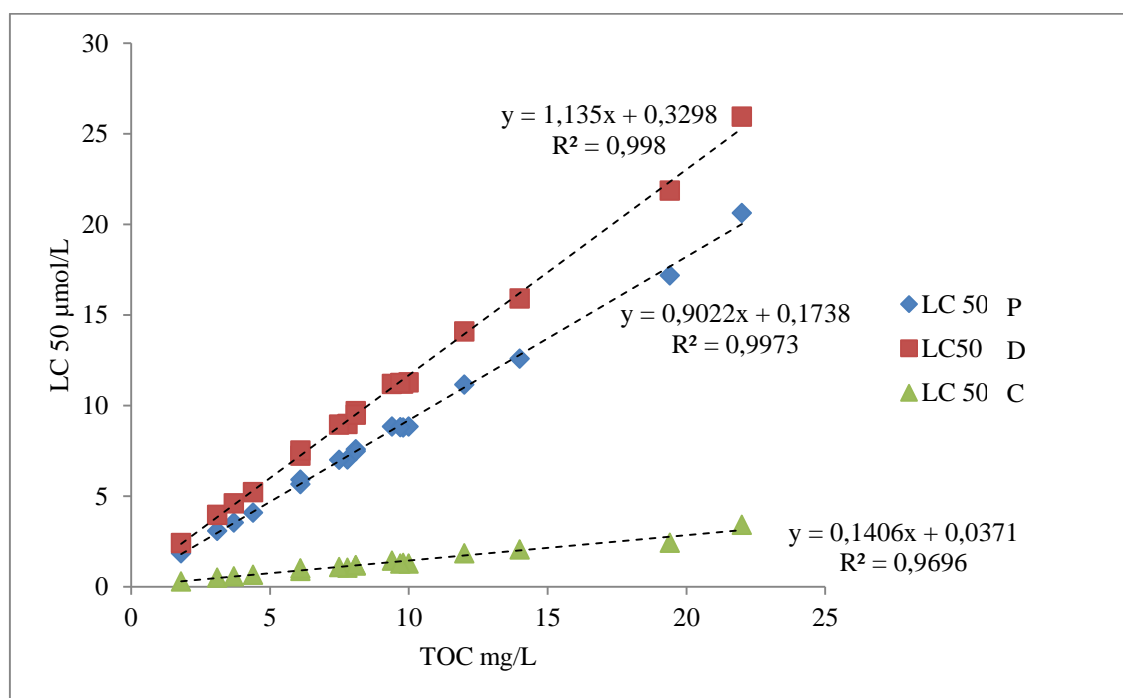
Kuva 16. Veden vapaiden lyijy-ionien ja bioottiseen ligandiin (BL) sitoutuneiden lyijy-ionien välinen suhde.

Spesiaatioiden lisäksi lyijylle määritetään LC 50-arvoja Biotic Ligand Model:lla. Selvitetyt LC 50-arvot esitetään veteen liuenneen lyijyn osalta. Lyijyn LC 50-arvot vaihtelevat paljon vesien kemiallisten ominaisuuksien muutosten mukaan sekä mallinnuksessa mukana olevien eläinlajien välillä. LC 50-arvojen minimi- ja maksimi arvot sekä keskiarvot ja mediaanit on esitetty kolmen mallinnetun eläinlajin osalta Taulukossa 9. Vesikirppu *Ceriodaphnia dubia* on herkin laji kestämään vesistöjen lyijykuormitusta. Rasvapäämutu ja vesikirppu *Daphnia magna* kestävät mallinnuksen mukaan paremmin lyijykuormitusta. Lyijyn LC 50-arvoihin perustuen tutkitaan, miten eniten biosaatavuuteen vaikuttavien veden ominaisuuksien pH:n, TOC:n ja Ca^{2+} :n

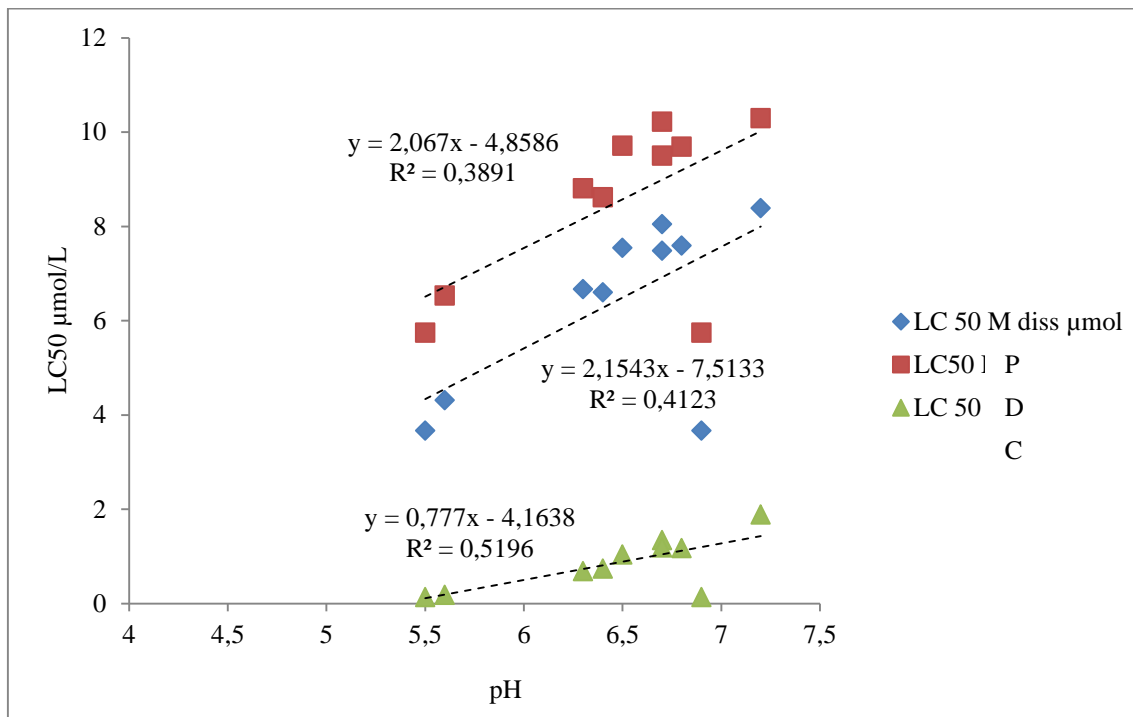
muutokset vaikuttavat eläinlajien lyijyn sietokykyyn. Tarkastelu tehdään niin, että yhden muuttujan arvot vaihtelevat ja kaksi muuttujista ovat aineiston rajoissa mahdollisimman samansuuruiset ja lähellä pitoisuuksien keskiarvoja ja mediaaneja. Lyijyn LC 50-arvojen ja TOC:n vertailussa pH on 6,6 – 6,7 ja Ca^{2+} on 2,4 – 3,4 mg L⁻¹ (Kuva 17). Lyijyn LC 50-arvojen ja pH:n vertailussa TOC on 7,7 – 9,2 mg L⁻¹ ja Ca^{2+} on 2,3 – 3,5 mg L⁻¹ (Kuva 18). Lyijyn LC 50-arvojen ja Ca^{2+} :n vertailussa TOC on 8,7 – 9,3 mg L⁻¹ ja pH on 6,6 – 6,7 (Kuva 19).

Taulukko 9. Vesien lyijypitoisuuksien LC 50-arvot Biotic Ligand Model:lla mallinnettuna. Pitoisuudet ovat kaikista järvistä ja joista, joille mallinnus voidaan tehdä Biotic Ligand Model:lla. Kaikki pitoisuudet ovat µg L⁻¹.

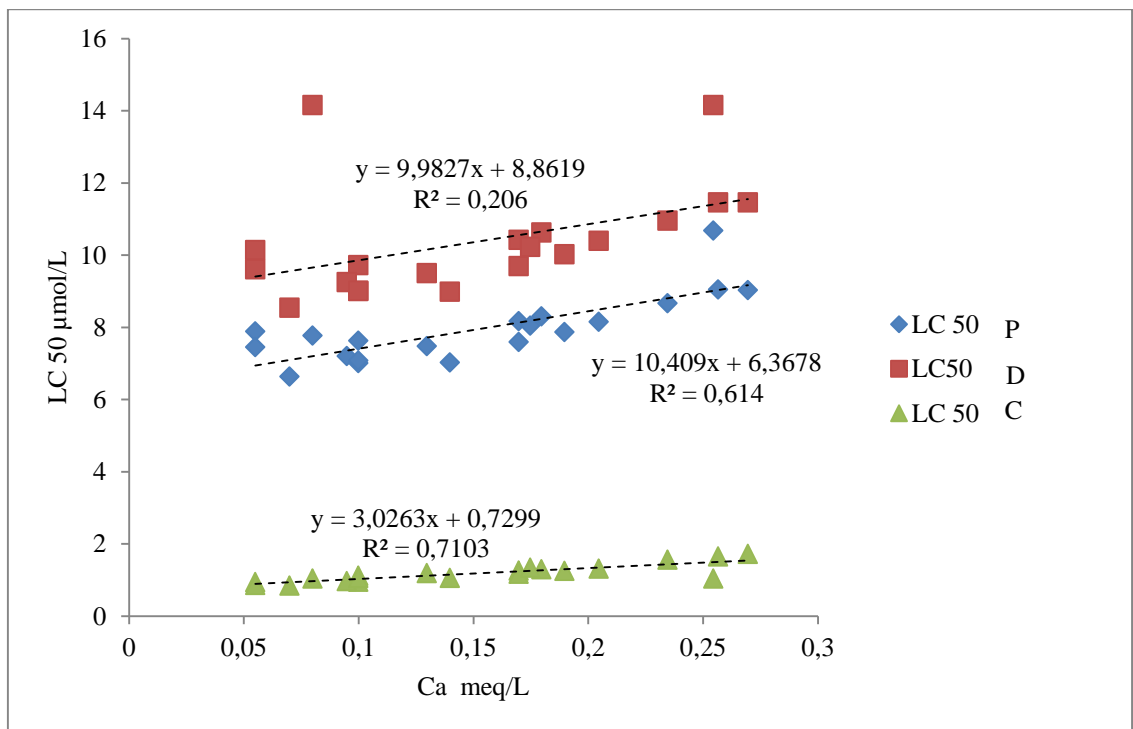
	Rasvapäämutu (<i>Pimephales promelas</i>)	Vesikirppu (<i>Daphnia magna</i>)	Vesikirppu (<i>Ceriodaphnia dubia</i>)
LC 50-arvot			
maksimi	5632,71	7078,26	1543,36
minimi	100,40	140,59	10,58
keskiarvo	1549,79	2020,11	238,42
mediaani	1431,35	1860,02	200,08



Kuva 17. Lyijyn LC 50-arvojen ja TOC:n yhteys, kun pH ja Ca^{2+} ovat lähes vakioita. Siniset merkit ovat rasvapäämudulle (*Pimephales promelas*), punaiset merkit ovat vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja vihreät merkit vesikirpulle (*Ceriodaphnia dubia*) mallinnettuja arvoja.



Kuva 18. Lyijyn LC 50-arvojen ja pH:n yhteys, kun TOC ja Ca^{2+} ovat lähes vakioita. Siniset merkit ovat rasvapäämudulle (*Pimephales promelas*), punaiset merkit ovat vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja vihreät merkit vesikirpulle (*Ceriodaphnia dubia*) mallinnettuja arvoja.



Kuva 19. Lyijyn LC 50-arvojen ja Ca^{2+} :n yhteys, kun pH ja TOC ovat lähes vakioita. Siniset merkit ovat rasvapäämudulle (*Pimephales promelas*), punaiset merkit ovat vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja vihreät merkit vesikirpulle (*Ceriodaphnia dubia*) mallinnettuja arvoja.

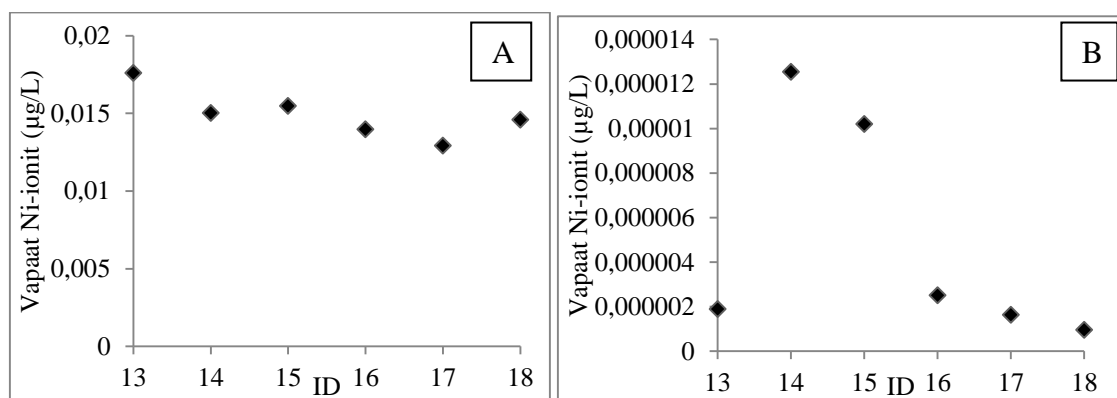
Yleisesti tarkasteltuna lyijyn LC 50-arvot ovat sitä korkeampia mitä korkeampia vesien pH, Ca^{2+} ja TOC ovat. Tämä kuvastaa sitä, että veden pH:lla, Ca^{2+} :lla ja TOC:lla on lieventävä vaikutus lyijyn myrkyllisyyteen vesistöissä. Korkeilla LC 50-arvoilla ja TOC-pitoisuudella on selkeä korrelaatio. Ca^{2+} :n ja pH:n tapauksissa tuloksissa on enemmän hajontaa ja korrelaatiot ovat heikompia. Trendi on kuitenkin sama eli yleisimmin vesissä, joiden pH ja Ca^{2+} ovat korkeammat myös lyijyn LC 50-arvot ovat korkeampia. Samanlaisiin tuloksiin lyijyn osalta päätyivät Grosell et al. (2006). He tekivät altistuskokeita, joissa veden pH:n, Ca^{2+} :n ja TOC:n pitoisuuksien vaihteluiden vaikutusta lyijyn pitoisuuksiin tutkittiin rasvapäämudulla. Myös muiden metallien biosaatavuuksien osalta on saatu samanlaisia tuloksia, joissa veden pH, Ca^{2+} ja orgaaninen aines vähentävät metallien myrkyllistä vaikutusta. Näitä tutkimuksia ovat tehneet esimerkiksi DiToro et al. (2001) kuparille ja Heijerick et al. (2003) sinkille.

4.2.2. Nikkeli

Nikkelille määritetään spesiaatiot Mineql +, versiolla 4.6 ja Visual MINTEQ, versiolla 3.0. Nikkelin biosaatavuutta tarkastellaan vesille, joiden nikkelpitoisuudet ovat $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ ja $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$. Tutkittujen kohteiden biosaatavuuteen vaikuttavat veden kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukoissa 10 ja 12. Vapaiden nikkeli-ionien määrien muutokset on esitetty $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuuksien osalta Kuvissa 20A ja 20B ja $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ pitoisuuksien osalta Kuvissa 21A ja 21B. Kuvissa on vapaiden nikkeli-ionien pitoisuudet kummankin mallinnusohjelman tuloksista. Erikseen Taulukoissa 11 ja 13 on ohjelmien antamat tulokset vapaiden nikkeli-ionien määrinä ja bioottiseen ligandiin liittyneiden nikkeli-ionien määrinä Mineql + -ohjelman tulosten osalta. Visual MINTEQ:lla pystyttiin määrittämään vain nikkelin spesiaatiot.

Taulukko 10. Suomen pintavesien nikkelin biosaatavuuden arviointiin käytettyjen analyysitulosten vesikemialliset ominaisuudet. Ni pitoisuus on $\mu\text{g L}^{-1}$, TOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- pitoisuudet ovat mg L^{-1} ja alkaliniteetti on pitoisuutena $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$.

ID	Ni	TOC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Alk.	Ph
13	0,02	1,8	2,9	0,5	1,5	0,6	4,7	2,2	6,9	6,7
14	0,02	4,7	1,4	0,5	1,2	0,3	5,2	1,2	1,3	5,6
15	0,02	4,1	1,6	0,5	1,4	0,3	6,0	0,9	1,8	5,7
16	0,02	6,8	2,6	0,5	1,1	0,3	5,0	0,8	6,2	6,0
17	0,02	5,4	1,3	0,4	0,9	0,5	3,1	0,4	4,0	6,24
18	0,02	6,8	3,5	0,9	1,9	0,4	4,6	3,6	9,8	6,4



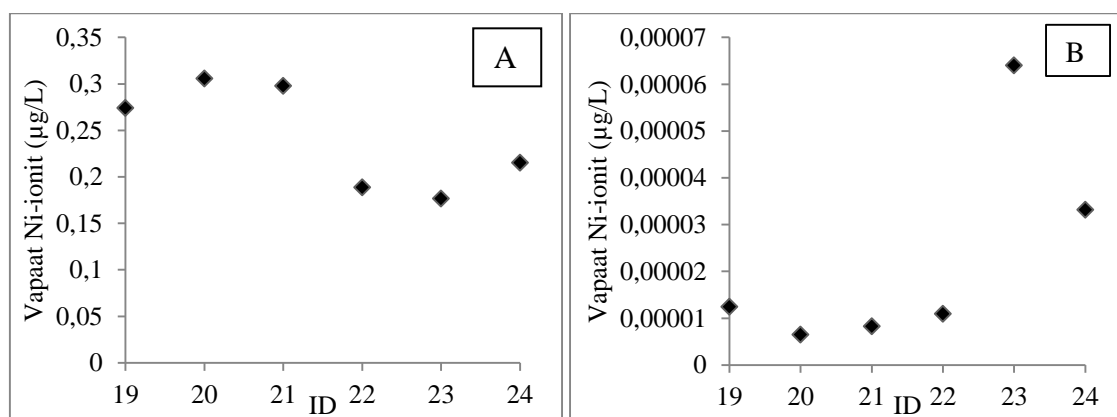
Kuva 20. Vapaiden nikkeli-ionien määrien vaihtelu, kun vesien nikkelpitoisuudet ovat $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muut kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Vesien kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukossa 11. Kuvan A tulokset ovat ohjelmasta Visual MINTEQ ja kuvan B tulokset ovat ohjelmasta Mineql+.

Taulukko 11. Nikkelin vapaiden ionien (V-Ni) ja biotittiseen ligandiin sitoutuneiden ionien (Ni-BL) määrät eri mallinnusohjelmilla laskettuina. Vesien alkuperäinen nikkelpitoisuus on $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

ID	Mineql+		Visual Minteq
	V-Ni	Ni-BL	V-Ni
13	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-11}$	0,0176
14	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$9,80 \cdot 10^{-12}$	0,0150
15	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$9,92 \cdot 10^{-12}$	0,0155
16	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$4,70 \cdot 10^{-12}$	0,0140
17	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$5,22 \cdot 10^{-12}$	0,0129
18	$9,74 \cdot 10^{-7}$	$4,06 \cdot 10^{-12}$	0,0146

Taulukko 12. Suomen pintavesien nikkelin biosaatavuuden arviointiin käytettyjen analyysitulosten vesikemialliset ominaisuudet. Ni pitoisuus on $\mu\text{g L}^{-1}$, TOC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- pitoisuudet ovat mg L^{-1} ja alkaliniteetti on pitoisuutena $\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$.

ID	Ni	TOC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	Alk,	Ph
19	0,41	12,1	5,6	0,9	2,1	0,8	5,6	2,2	16,2	6,4
20	0,41	9,6	7,3	2,7	10,8	1,5	8,6	16	35,3	7,2
21	0,41	12,0	8,2	2,6	3,4	3,7	9,4	7,3	33,3	6,7
22	0,41	9,0	1,1	0,5	0,8	0,3	1,3	0,4	4,0	6,6
23	0,41	14,6	1,1	0,5	0,9	0,4	1,8	0,5	2,9	5,7
24	0,41	11,5	1,9	0,8	1,5	0,4	3,8	1,6	4,9	6,0



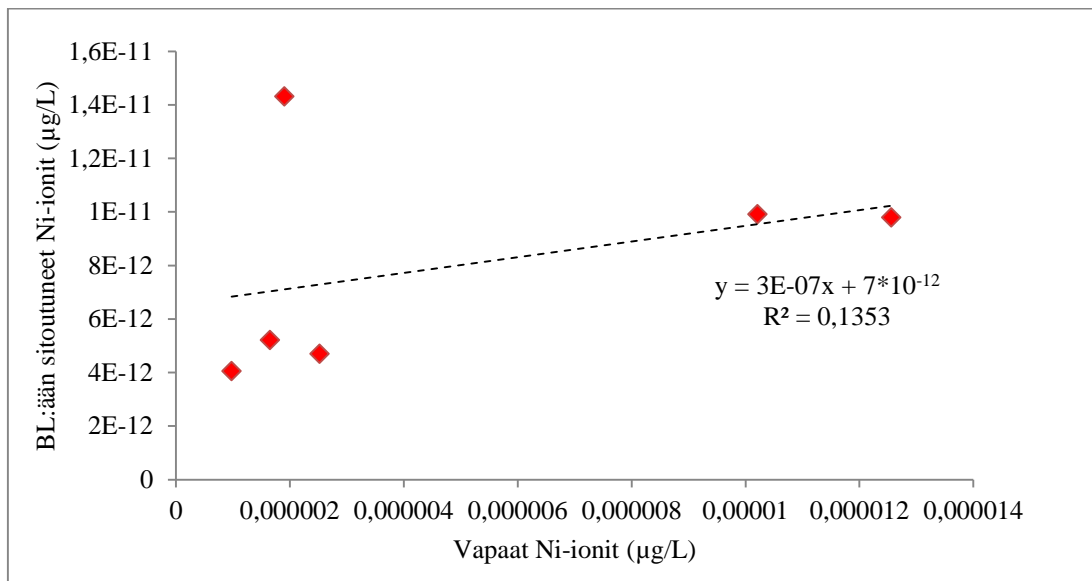
Kuva 21. Vapaiden nikkeli-ionien määrien vaihtelu, kun vesien nikkelpitoisuudet ovat $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ ja muut kemialliset ominaisuudet vaihtelevat. Vesien kemialliset ominaisuudet on esitetty Taulukossa 13. Kuvan A tulokset ovat ohjelmasta Visual MINTEQ ja kuvan B tulokset ovat ohjelmasta Mineql+.

Taulukko 13. Nikkelin vapaiden ionien (V-Ni) ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden ionien (Ni-BL) määrät eri mallinnusohjelmilla laskettuina. Vesien alkuperäinen nikkelpitoisuus on $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$. Kaikki pitoisuudet ovat $\mu\text{g L}^{-1}$.

ID	Mineql+		Visual Minteq
	V-Ni	Ni-BL	V-Ni
19	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-11}$	0,274
20	$6,46 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-11}$	0,306
21	$8,28 \cdot 10^{-6}$	$4,77 \cdot 10^{-11}$	0,298
22	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-11}$	0,188
23	$6,40 \cdot 10^{-5}$	$6,10 \cdot 10^{-11}$	0,177
24	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$5,99 \cdot 10^{-11}$	0,215

Nikkelin biosaatavuuden arviointi on haasteellisempaa, kuin lyijyn ja muidenkin metallien kohdalla, ja varsinaista nikkelin BLM-mallia ei ole vielä kehitetty. Nikkelin biosaatavuuden mallintaminen ei toimi niin hyvin, koska nikkelin toksisesta käyttäytymistä vedessä ja veden kemiallisten ominaisuuksien vaikutuksesta nikkelin toksisuuteen ei tunneta niin hyvin kuin muiden metallien (Deleebeeck et al. 2007 b ja Kozlova et al. 2009). Tämä on luultavimmin syynä siihen, että eri mallinnusohjelmien tulokset eroavat toisistaan niin paljon. Mineql + korostaa nikkelin sitoutumista orgaanisen aineksen kanssa, kun Visual MINTEQ:in mallinnuksessa orgaanisen aineksen vaikutus nikkelin spesiaatioihin on merkittävästi vähäisempi. Myös Kozlova et al. (2009) tutkimuksessa havaittiin selviä eroja eri mallinnusohjelmien välillä, kun selvitettiin orgaanisen aineksen vaikutusta nikkelin spesiaatioihin. Kyseisessä tutkimuksessa mallinnusohjelmat olivat Biotic Ligand Model versio 2.3.3 ja WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) versio 6.0. Orgaaniseen ainekseen sitoutumisesta johtuen myös Van Laer et al. (2006) tutkimuksessa oli paljon eroa nikkelin biosaatavuuden mallintamisessa eri ohjelmien välillä. Koska nikkelin spesiaatioiden muodostusta ja bioottisen ligandin sitoutumispaikoista kilpailua ei tunneta vielä kunnolla, niin Mineql +-ohjelmalla mallinetuilla nikkelin vapaiden ionien ja bioottiseen ligandiin sitoutuneiden ionien välillä on vain hyvin heikko lineaarinen yhteys (Kuva 22). Kun vertaa nikkelin tuloksia lyijyyn, niin oletettavasti on olemassa voimakkaampi yhteys vapaiden nikkeli-ionien ja bioottiseen ligandiin liittyvien nikkeli-ionien välillä, ja se saadaan selville kehittämällä nikkelille tarkoitettua BLM-mallia.

Mineql +:n mallinnuksen mukaan suurin osa nikkelistä sitoutuu orgaaniseen ainekseen. Vapaiden nikkeli-ionien määrä liuenneesta nikkelistä on alle yhden prosentin kaikissa mallinnetuissa tapauksissa. Bioottiseen ligandiin liittyneiden nikkeli-ionien määrä on vielä selvästi alle yhden prosentin vapaiden nikkeli-ionien määrästä. Visual MINTEQ:n mallinnuksessa orgaanisen aineksen rooli nikkelin spesiaatioissa on selvästi alhaisempi ja ohjelman mallinnuksen mukaan nikkelin vallitseva spesiaatio on vapaat nikkeli-ionit. Kun veden nikkelipitoisuus on $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$, niin vapaiden nikkeli-ionien osuus on 88 – 64 % veteen liuenneesta nikkelistä. Kun veden nikkelipitoisuus on $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$, niin vapaiden nikkeli-ioneiden määrä on hieman alhaisempi, 74 – 43 % veteen liuenneesta nikkelistä.



Kuva 22. Veden vapaiden nikkeli-ionien ja bioottiseen ligandiin (BL) sitoutuneiden nikkeli-ionien välinen suhde.

5. PÄÄTELMÄT

Yleisesti Suomen pintavesien lyijy- ja nikkelpitoisuudet ovat alhaisia. Paikallisesti vesistöjen metallipitoisuudet ovat kuitenkin korkeita, erityisesti nikkelin tapauksessa. Nikkelin kohdalla korkeammat pitoisuudet näyttävät selkeästi johtuvat kallio- ja maaperän olosuhteista. Vastaavasti lyijyn kohdalla korkeammat pitoisuudet eivät liity kallioperän ominaisuuksiin, lukuunottamatta muutamia vanhoja lyijykaivoksia ja -esiintymiä. Maaperän osalta rannikkoalueiden sulfidisavet aiheuttavat kohonneita lyijypitoisuuksia pintavesiin. Metallipitoisuuksien vaihtelut pintavesissä ovat suurempia nikkelin kuin lyijyn kohdalla. Lyijyn ja nikkelin pitoisuudet ovat suurimmalta osin korkeampia virtaavissa vesistöissä ja matalampia järvissä. Kun tarkastellaan lyijy- ja nikkelpitoisuuksia eri humuspitoisissa vesistöissä, metallipitoisuudet ovat korkeampia humuspitoisemmissa vesistöissä. Lyijyn LC 50-arvojen perusteella humuspitoiset vesistöt kuitenkin estävät paremmin metallien haitallisia vaikutuksia, minkä takia humuspitoisten vesistöjen hieman korkeammat lyijyn- ja nikkelin pitoisuudet eivät ole ympäristön kannalta huolestuttavia.

Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien lisäksi tarkasteltiin metallien biosaatavuutta Suomen pintavesien kemiallisissa olosuhteissa. Biosaatavuutta arvioitiin BLM-mallien avulla. Mallinnukset osoittautuivat toimivan paremmin lyijyn kuin nikkelin tapauksessa. Lyijyllä biosaatavat pitoisuudet olivat saman suuntaisia kummallakin ohjelmalla mallinnettuna. Biosaatavat pitoisuudet olivat prommilleja vesien liuenneesta lyijystä ja mallinnetut LC 50-arvot selvästi korkeampia kuin tutkimuksessa mukana olleiden kohteiden lyijypitoisuudet. Nikkelillä biosaatavat pitoisuudet puolestaan vaihtelivat merkittävästi mallinnusohjelmasta riippuen. Lyijyn biosaatavuuden arviontia voidaan pitää luotettavana, mutta nikkelin biosaatavuuden arvioinnissa on vielä kehittämistä. Erityisen tärkeää olisi kehittää toimiva ja helppokäyttöinen BLM-malli nikkelille.

Mallinnusohjelmat toimivat suhteellisen hyvin Suomen pintavesien kemiallisissa olosuhteissa. Ainoat suuret puutteet mallinnuksessa olivat Hertan tietojen suodattamattomat metallipitoisuudet sekä orgaanisen aineksen määrä, joka oli TOC:na vaikka mallinnuksessa olisi tarvittu DOC. Kemialliseen tasapainoon perustuvissa ohjelmissa Mineql +:ssa ja Visual MINTEQ:ssa ei ole biosaatavuuden arvioinnin rajoittavia tekijöitä aineiden pitoisuuksien osalta. Biotic Ligand Model:ssa kaikille suureille on asetettu tietyt rajat, joiden sisäpuolella mallinnusta voi tehdä. Hertan analyysitulosten rajoittavana tekijänä oli vesien alkaliniteetti, joka oli liian alhainen noin 80 tapauksessa (noin 14 %). Myös liian alhainen K^+ -pitoisuus karsi muutamia analyysituloksia pois Biotic Ligand Model:n mallinnuksesta.

Suomessa on jo paljon aineistoa lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien arviontia varten. Osittain näytteenotto on kuitenkin ollut paikallisesti tiheää, mutta alueellista vaihtelua on vähemmän. Näin on erityisesti järvien kohdalla. Laajemman ja tarkemman kuvan saamiseksi näytteenotton voisi toteuttaa enemmän järvien osalta Pohjois-Suomessa, Länsirannikolla, Pohjois-Savossa ja Kainuussa. Jokien kohdalla näytteenottoa voisi toteuttaa enemmän koko Suomen alueella. Näytteenoton ja analyysitulosten laadun kannalta vesinäytteet tulisi aina suodattaa 0,45 µm suodattimen läpi. Yleisesti vesien metallipitoisuuksien kohdalla pitäisi pyrkiä tarkempaan mittaamiseen, kuin pitoisuuksiin alle 5 µg L⁻¹, joita nykyisissä Hertan tiedoissa on varsin paljon. Metallien biosaatavuuksien arvioinnin kannalta vesien liunneen orgaanisen aineksen (DOC) määrä pitäisi alkaa mittaamaan ruutiininäytteenotossa.

Lyijyn ja nikkelin taustapitoisuuksien ja biosaatavuuksien tutkimisen lähtökohtana olivat prioriteettiainedirektiivin pohjalta annetun asetuksen EQS raja-arvojen sopivuus Suomen pintavesien olosuhteisiin. Raja-arvot ovat tämän hetkisessä asetuksessa lyijylle $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ja nikkelille $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Tutkimuksessa mukana olevasta aineistosta vain yhden vesistön lyijypitoisuus ylitti EQS raja-arvon (Kuva 4). Nikkelin EQS raja-arvo ylittyi useammassa vesistössä kuin lyijyn, mutta näitäkin kohteita oli vain murto-osa tutkituista, 10 kpl (Kuva 5). Nykyiset raja-arvot soveltuvat aineiston perusteella hyvin Suomen pintavesien olosuhteisiin. Raja-arvot ylittävissä kohteissa voidaan asetuksen mukaan ottaa huomioon metallien taustapitoisuudet ja geologisten olosuhteiden vaikutus metallipitoisuuksiin. Nikkelin kohdalla raja-arvot ylittävät kohteet sijaitsevat alueilla, joissa pintavesien nikkelipitoisuudet yleisestikin ovat korkeampia kuin muualla Suomessa, ja ne johtuvat kallio- ja maaperän olosuhteista. Näillä alueilla voidaan siis ajatella, että nikkelin taustapitoisuudet ovat korkeampia ja korkeat nikkelipitoisuudet johtuvat geologisista tekijöistä.

Nykyisiä lyijyn ja nikkelin EQS raja-arvoja haluttaisiin tiukentaa. Uudet ehdotetut raja-arvot olisivat sisämaan pintavesissä lyijylle $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ja nikkelille $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Ehdotetut raja-arvot ovat biosaatavia pitoisuuksia Jos metallien biosaatavuudet otetaan huomioon EQS raja-arvoja laadittaessa, kuten uudessa ehdotuksessa on, niin pitoisuusrajoja voitaisiin mahdollisesti asettaa tämänhetkistä matalammalle tasolle. Tämä näkemys perustuu sille, että nykyisillä mallinnusohjelmilla metallien biosaatavat pitoisuudet ovat vain prommilleja vesien liuenneista metallipitoisuuksista. Biosaatavuuden höydyntäminen raja-arvojen laadinnassa ei kuitenkaan ole ongelmatonta. Metallien biosaatavuus on riippuvainen vesistöjen muista kemiallisista ominaisuuksista, joten nekin pitäisi aina ottaa huomioon kokonaiskuvan tarkastelussa. Lisäksi jokaiselle haitalliselle tai myrkylliselle metalille tulisi olla hyvin kehitetty ja toimiva BLM-malli, jotta metallien biosaatavuuden arviointi olisi totuuden- ja yhdenmukaista. Kunnollisen mallin kehittäminen koskee lähinnä nikkeliä, jonka mallinnus tässä tutkimuksessa aikaisempien tutkimusten tavoin antoi ristiriitaisia tuloksia. Biosaatavuuden lisäksi EQS raja-arvojen tiukentamisessa tulisi ottaa huomioon analyysitulosten tarkkuus. Jos raja-arvoja lasketaan suunnitelmasti, niin seuranta varten metallien pitoisuuksia pitäisi myös pystyä mittaamaan luotettavasti alhaisissa pitoisuuksissa analysointipaikasta riippumatta.

6. KIITOKSET

Haluan kiittää Helsingin yliopiston puolelta pro gardu tutkimusta ohjanneita professori Veli-Pekka Salosta ja yliopistonlehtori Kirsti Korkka-Niemeä. Kiitokset kuuluvat myös Ympäristöministeriölle työn rahoittamisesta sekä heidän osaltaan työn ohjauksesta ylitarkastaja Juhani Gustafssonille. Paikkatieto-ohjelman kanssa auttamisesta haluan kiittää yliopistonlehtori Pietari Skyttä.

7. KIRJALLISUUS LUETTELO

- Bielmyer, G.K., Grosell, M., Paquin, P.R., Mathew, R., Wu, K.B., Santore, R.C. ja Brix, K.V., 2007. Validation study of the acute biotic ligand model for silver. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 26, No. 10, 2241–2246.
- Campbell, P.G.C., Stokes, P.M., 1985. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* Vol. 42, No. 12, 2034–2049.
- Clifford, M. ja McGeer, J.C., 2010. Development of a biotic ligand model to predict the acute toxicity of cadmium to *Daphnia pulex*. *Aquatic Toxicology*, Vol. 98, No. 1, 1–7.
- Deleebeeck, N.M.E., Muysen, B.T.A., De Laender, F., Janssen, C.R. ja De Schamphelaere, K.A.C., 2007 a. Comparison of nickel toxicity to cladocerans in soft versus hard surface waters. *Aquatic Toxicology*, Vol. 84, 223–235.
- Deleebeeck, N.M.E, de Schamphelaere, K.A.C. ja Janssen, C.R., 2007 b. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 67, 1–13.
- Deleebeeck, N.M.E, de Schamphelaere, K.A.C. ja Janssen, C.R., 2008. A novel method for predicting chronic nickel bioavailability and toxicity to *Daphnia magna* in artificial and natural waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 10, 2097–2107.
- de Schamphelaere, K.A.C. ja Janssen, C.R., 2002. A Biotic Ligand Model Predicting Acute Copper Toxicity for *Daphnia magna*: The Effects of Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium, and pH. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, No. 1, 48–54.
- de Schamphelaere, K.A.C. ja C.R. Janssen., 2004 a. Effect of dissolved organic carbon concentration and source, pH and water hardness on chronic toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* Vol. 23, No. 5, 1115–1122.
- de Schamphelaere, K.A.C. ja Janssen, C.R., 2004 b. Bioavailability and Chronic Toxicity of Zinc to Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*): Comparison with Other Fish Species and Development of a Biotic Ligand Model. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 38, No. 23, 6201–6209.

- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R ja Santore, R.C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 20, No. 10, 2383–2396.
- Grosell, M., Gerdes, R. ja Brix, K.V., 2006. Influence of Ca, humic acid and pH on lead accumulation and toxicity in the fathead minnow during prolonged water-borne lead exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 143, 473–483.
- Harmens, H., Norris, D.A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J. Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., De Temmerman, L., Fernández, J.A., Frolova, M., Frontasyeva, M., González-Miqueo, L., Grodzińska, K., Jeran, Z., Korzekwa, S., Krmar, M., Kvietkus, K., Leblond, S., Liiv, S., Magnússon, S.H., Maňkiovská, B., Pesch, R., Rühling, Å., Santamaria, J.M., Schröder, W., Spiric, Z., Suchara, I., Thöni, L., Urumov, V., Yurukova, L. ja Zechmeister, H.G., 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. Vol. 158, No. 10, 3144–3156.
- Heijerick, D.G, de Schamphelaere, K.A.C. ja Janssen, C.R., 2002. Predicting acute zinc toxicity for *Daphnia magna* as a function of key water chemistry characteristics: Development and validation of a biotic ligand model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No. 6, 1309–1315.
- Heijerick, D.G., Janssen, C.R. ja De Coen W.M., 2003. The Combined Effects of Hardness, pH, and Dissolved Organic Carbon on the Chronic Toxicity of Zn to *D. magna*: Development of a Surface Response Model. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 44, 210–217.
- Janssen, C.R., Heijerick, D.G., De Schamphelaere, K.A.C. ja Allen, H.E., 2003. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International*, Vol 28, 793–800.
- Karvonen, A., 2012. Ehdotus Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiiviksi direktiivien 2000/60/EY ja 2008/105/EY muuttamisesta vesipolitiikan alan prioriteettiaineiden osalta. Komission esityksestä laadittu E-kirje. U/E-tunnus: EUTORI-numero: EU/2012/0607. 153 s.
- Keithly, J., Brooker, J.A., Deforest, D.K., Wu, B.K ja Brix, K.V., 2004. Acute and chronic toxicity of nickel to a cladoceran (*Ceriodaphnia Dubia*) and an amphipod (*Hyalella Azteca*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 3, 691–696.
- Kozlova, T., Wood, C.M. ja McGeer, J.C., 2009. The effect of water chemistry on the acute toxicity of nickel to the cladoceran *Daphnia pulex* and the development of a biotic ligand model. *Aquatic Toxicology*, Vol. 91, No. 3, 221–228.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R., 1996. Suomen geokemian atlas, Osa 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 149 s.
- Lamberg, P., 2005. From genetic concepts to practice - lithogeochemical identification of Ni-Cu mineralised intrusions and localisation of the ore. Geological Survey of Finland. Bulletin 402, 264 s.
- Lepper, P., 2005. Manual on the methodological framework to derive environmental quality standards for priority substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Schmollenberg (DE): Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology.
- Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Heino, T., 1996. Geochemistry and genesis of the black shale-hosted Ni-Cu-Zn deposit at Talvivaara, Finland. In: A group of papers devoted to the metallogeny of black shales. *Economic Geology* 91, 80–110.
- Macdonald, A., Silk, L., Schwartz, M. ja Playle, R.C., 2002. A lead–gill binding model to predict acute lead toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 133, 227–242.

- McDonald, D.G., Reader, J.P. ja Dalziel, T.R.K., 1989. The combined effects of pH and trace metals on fish ionoregulation. *Acid Toxicity and Aquatic Animals*, toim. Morris, R., Taylor, E.W., Brown, D.J.A ja Brown J.A. Society of Experimental Biology, Seminar Series 34, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 221–242.
- McGeer, J., Playle, R.C., Wood, C.M. ja Galvez, F., 2000. A Physiologically Based Biotic Ligand Model for Predicting the Acute Toxicity of Waterborne Silver to Rainbow Trout in Freshwaters. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, 4199–4207.
- McGeer, J., Henningsen, G., Lanno, R., Fisher, N., Sappington, K. ja Drexler, J., 2004. Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. Toim. U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC 20460.
- Moore, W.J. ja Ramamoorthy, S. 1984. Heavy Metals in Natural Waters. *Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer-Verlag. 4–27. (268 s.)
- Morel, F.M., 1983. Complexation: trace metals and microorganisms. *Principles of Aquatic Chemistry*. JohnWiley, New York, NY, USA. 446 s.
- Nikkarinen, M., Kollanus, V., Ahtoniemi, P., Kauppila, T., Holma, A., Räisänen, M.L., Makkonen, S. ja Tuomisto, J.T. (toim.), 2008. Metallien yhdenmety kohdekohtainen riskinarviointi. 3/2008 KUOPION YLIOPISTON YMPÄRISTÖTIEETEEN LAITOKSEN MONISTESARJA. 403 s.
- Niyogi, S., Kent, R. ja Wood, C.M., 2008. Effects of water chemistry variables on gill binding and acute toxicity of cadmium in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): A biotic ligand model (BLM) approach. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Vol. 148 C, No.4, 305–314.
- Pagenkopf G.K., 1983. Gill Surface Interaction Model for Trace-Metal Toxicity to Fishes: Role of Complexation, pH and Water Hardness. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 17, No. 6, 342–7.
- Pagenkopf, G.K., Russo, R.C. ja Thurston, R.V., 1974. Effect of complexation on toxicity of copper to fishes. *J. Fish. Res. Board Can.* Vol. 31, 462–465.
- Palm Cousins, A., Jönsson, A. ja Iverfeldt, Å., 2009. Testing the Biotic Ligand Model for Swedish surface water conditions – a pilot study to investigate the applicability of BLM in Sweden. IVL Report B1858, 57 s.
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, J.C., Naddy, R.B., Playle, R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M. ja Wu, K.B., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C 133, 3–35.
- Peltonen, P. 2005. Svecofennian mafic-ultramafic intrusions. *Sisältyy: Lehtinen, M., Nurmi, P. A. ja Rämö, O. T. (toim.) Precambrian Geology of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*. Amsterdam: Elsevier, 407–442.
- Peters, A., Merrington, G. ja Brown, B., 2009. Using biotic ligand models to help implement environmental quality standards for metals under the Water Framework Directive, Science Report – SC080021/SR7b, julkaissut: Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD
- Pinheiro, J.P. ja Van Leeuwen H.P., 2001. Metal Speciation Dynamics and Bioavailability. 2. Radial Diffusion Effects in the Microorganism Range. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 35, No. 5, 890–900.
- Playle, R.C., 1998. Modelling metal interactions at fish gills. *The Science of the Total Environment*, Vol. 219, 147–163.
- Plette, A.C.C., Nederlof, M.M., Temminghoff, E.J.M. ja Van riemsdijk, W.H., 1999. Bioavailability of heavy metals in terrestrial and aquatic systems: a quantitative approach. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 9, 1882–1890.

- Poikolainen, J., Kubin, E., Piispanen, J. ja Karhu, J., 2004. Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985–2000 using mosses as bioindicators. *Science of The Total Environment*, Vol. 318, Vol. 1–3, 171–185
- Rasilainen, K., Eilu, P., Äikäs, O., Halkoaho, T., Heino, T., Iljina, M., Juopperi, H., Kontinen, A., Kärkkäinen, N., Makkonen, H., Manninen, T., Pietikäinen, K., Räsänen, J., Tiainen, M., Tontti, M. ja Törmänen, T., 2012. Quantitative mineral resource assessment of nickel, copper and cobalt in undiscovered Ni-Cu deposits in Finland [Electronic resource]. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 194, 514 s.
- Santore, R.C., Di Toro, D.M., Paquin, P.R., Allen, H.E. ja Meyer, J.S., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol 20, No 10, 2397–2402.
- Santore, R.C., Mathew, R., Paquin, P.R. ja Di Toro, D.M., 2002. Application of the biotic ligand model to predicting zinc toxicity to rainbow trout, fathead minnow, and *Daphnia magna*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, Vol. 133, No. 1–2, 271–285.
- Sohnelius, G. ja Öborn, I., 2004. Geochemistry and partitioning of trace metals in acid sulphate soils in Sweden and Finland before and after sulphide oxidation. *Geoderma*, Vol. 122, 167–175.
- Van Laer, L., Smolders, E., Degryse, F., Janssen, C. ja de Schamphelaere, K.A.C., 2006. Speciation of nickel in surface waters measured with the Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 578, No. 2, 195–202.
- Van Leeuwen, H.P., 1999. Metal Speciation Dynamics and Bioavailability: Inert and Labile Complexes. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 22, 3743–3748.
- Verta, M., Kauppila, T., Londesborough, S., Mannio, J., Porvari, P., Rask, M., Vuori K-M. ja Vuorinen, P. J., 2010. Metallien taustapitoisuudet ja haitallisten aineiden seuranta Suomen pintavesissä–Ehdotus laatunormidirektiivin toimeenpanosta. SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 12 | 2010., Helsinki 2010. Suomen ympäristökeskus.
- Wu, K.B., Paquin, P.R., Navab, V., Mathew, R., Santore, R.C. ja Di Toro, D.M., 2003.. Development of a Biotic Ligand Model For Nickel: Phase 1. Water Environment Research Foundation. Julkaisu 01-ECO-10T, 37 s.
- Zitko, V., Carson, W.V. ja Carson, W.G. ,1973. Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic salmon in the presence of humic acid by cupric electrode. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 10, 265–271.
- Zitko, V., 1976. Structure–activity relations and the toxicity of trace elements to aquatic biota. *Proceedings of Toxicity to Biota of Metal Forms in Natural Water. International Joint Commission*, 9–32.
- Åström, M. ja Björklund, A., 1995. Impact of acid sulfate soils on stream water geochemistry in western Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 55, 163–170.
- Åström, M., 1998. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and V in sulphide-bearing fine-grained sediments exposed to atmospheric O₂: an experimental study. *Environmental Geology*, Vol. 36, No. 3–4, 219–226.